



TITLE:

非線形光学分光法を用いたGa_N系
半導体の光物性に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

大前, 邦途

CITATION:

大前, 邦途. 非線形光学分光法を用いたGa_N系半導体の光物性に関する研究. 京都大学, 2002, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2002-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k9569>

RIGHT:

非線形光学分光法を用いた
GaN系半導体の光物性に関する研究

大前 邦途

非線形光学分光法を用いた
GaN系半導体の光物性に関する研究

大前 邦途

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 本論文の目的	3
1.3 本論文の概要	4
第2章 縮退四光波混合による GaN の非線形光学効果	11
2.1 はじめに	11
2.2 試料構造および測定方法	12
2.3 強励起下における発光特性	17
2.4 縮退四光波混合による非線形光学特性	26
2.5 まとめ	32
第3章 GaN 薄膜における内部電界と Si ドーピング量依存性	35
3.1 はじめに	35
3.2 In の組成揺らぎと内部電界	35
3.3 白色 Pump&Probe 測定系と試料構造	49
3.4 アンドープ GaN 薄膜の内部電界遮断の評価	52
3.5 キャリアドーピングによる内部電界の遮蔽	63
3.6 まとめ	67
第4章 Pump&Probe 法を用いた InGaN 活性層の光学的評価	69
4.1 はじめに	69
4.2 試料構造	70
4.3 InGaN ダブルヘテロ構造と InGaN 量子井戸 の低温における光物性	71
4.4 Pump&Probe 法を用いた内部電界効果 の井戸幅依存性の評価	83
4.5 まとめ	88
第5章 GaN 系半導体の LD 構造における誘導放出機構の検討	91
5.1 はじめに	92
5.2 試料構造と測定系	91
5.3 InGaN 量子井戸構造の誘導放出機構	96

5.4 GaN,AlInGaN 量子井戸構造の誘導放出機構	106
5.5 まとめ	116
第 6 章 結論	119
6.1 はじめに	119
6.2 本研究で得られた成果	119
6.3 今後の課題	124
6.4 まとめ	125
謝辞	127
研究業績	129

第1章

序論

1.1 研究背景

近年の情報化社会の進展に伴い、ネットワークやコンピュータで扱う情報量は加速度的に増大しつつある。それに伴って、電線を用いた情報伝達から光ファイバーを用いた情報伝達方式への移行が現在急速に進んでおり、21世紀初頭はまさに光を用いた信号処理の時代であるといえる。一方マンマシーンインターフェースを担う表示装置に目を向けると、携帯情報機器用の小型からハイビジョンテレビ、さらには屋内外の大型ディスプレイデバイス等においても省エネルギー・高輝度化された光デバイスの要求が高まっている。さらに照明分野の光源においても従来の白熱ランプや蛍光灯に変わって高輝度発光ダイオード(light emitting diode:LED)への置き換えが期待されるようになっており、今後ますます高輝度の光デバイスの要求は大きくなっていくものと考えられる¹。このように半導体を用いた光デバイスは発光デバイスに留まらず、受光、スイッチング素子においても、装置の軽量化・小型化・高効率化に大きな役割を果たしてきており、今後その要求はさらに高まるものと思われる。

このような状況の中で、GaNを中心とするIII族窒化物半導体は、InおよびAlの組成を変化させることにより、バンドギャップを $1.9\text{ eV}(\text{InN})^2$ から $6.2\text{ eV}(\text{AlN})^3$ まで変化させることができるために、可視から紫外の広範囲のスペクトル領域で動作可能な光デバイス材料として大きな期待が寄せられてきた。GaN系材料を用いた発光デバイスとしては、1993年にInGaN二重異種接合(double-heterojunction:DH)構造を活性層とした青色LED、1994年にInGaN単一量子井戸を活性層とした高輝度青色LED、1995年にさらに高輝度な青・緑色LEDが実用化^{4,5}された。そして、1995年には波長420nmの室温パルス発振レーザダイオード(laser diode:LD)が試作され^{6,7}、1996年に室温連続発振に成功、1999年に出力5mWのLD(405nm)が市販され始めた^{8,9}。2000年に、DVD-RAM書き込み用の出力30mWのLD(405nm)が市販され¹⁰、2001年には青色LD(440nm)のサンプル出荷がはじまった¹¹。このようにGaN系材料が持つ物性上の大きなポテン

シャルが、これまで光エレクトロニクス分野において待ち望まれていた光デバイスの実現となって開花しつつあり、今後も更に広い波長範囲で高性能・高効率な LED や LD が実現され、光デバイス材料として大いに発展することが期待されている。

GaN 系半導体が持つ大きな材料物性上のポテンシャルの一つとして、励起子の結合エネルギーが 28meV^{12} と室温のエネルギー (26meV) よりも大きなことがあげられる。励起子とは、半導体中に生成された電子と正孔がクーロン力により水素原子のように結びついた状態であり、大きな光学遷移確率を持つことから効率の高い発光デバイスへの応用が期待されている。さらに、GaN 系材料は誘電率が小さいため、励起子が高密度に存在できる。したがって、励起子の多体効果の一つである励起子 2 つが共有結合により安定化した励起子分子の生成も期待できる¹³。この励起子・励起子分子の大きな振動子強度、高い非線形性・高速応答性を積極的にデバイス応用することにより、従来の半導体ではなし得なかったデバイスの実現も大いに可能性があるものと考えられる。

しかしながら、GaN 系半導体の物性にはいまだ未知の点が多く、解明されなければならない点が多数存在する。これは、長い間電氣的・光学的物性の評価に堪えるほど十分高品質の単結晶が入手できなかったことがその原因である。しかしながら、1980 年代後半から 1990 年前半にかけて、エピタキシャル技術の進歩によりデバイスに應用し得る GaN 系半導体の高品質結晶成長が可能となって、現在上述した光デバイスが実用になっているが、デバイス技術が先行したために、その物性、とくに光物性には不明な点が多い。たとえば、本研究における中心的な材料として取り上げている InGaN を活性層として用いた発光デバイスにおいては、発光の半値幅がかなり大きいこと、吸収と発光のストークスシフトが大きいこと¹⁴、発光寿命の大きな発光エネルギー依存性¹⁵が存在すること、などの特性を示す。しかしながら、これらの特性をすべて矛盾無く説明するモデルは未だ存在しない。InGaN 活性層の光物性として現在考えられているモデルは、大きく分けて 2 つ存在する。1 つは、InGaN 混晶における In の組成揺らぎによる励起子の局在化である¹⁶。GaN と InN には大きな格子不整合が存在するため、GaN と InN が均一に混和せず、局所的に In の組成が大きな InGaN 領域が生成される¹⁷。そのような In の組成の大きな領域では、周りの領域よりもポテンシャルが小さいため、励起子は容易にその領域に局所的に閉じこめられる。一方、In の組成揺

らぎは自然形成によるものであるため、大きな発光半値幅をもつ。また、局在化の過程でエネルギー緩和をおこすために、吸収と発光の差が大きくなり、発光寿命が大きなエネルギー依存性を持つことになる。しかしながら、一旦励起子が局所的に閉じこめられると、非発光センターに捕まりにくくなるために、LED では大きな発光効率を持たせ得るという利点がある。ところが、LD においては、組成の揺らぎは励起子のエネルギー揺らぎをもたらし、光利得に寄与しない励起子が多数存在する要因をつくることになるため、閾値の増大を招く問題がある。

もう一つのモデルは、後章において詳述するように、内部電界による Stark 効果や Franz-Keldysh 効果である。内部電界の起源としては、自発分極、built-in 電界、ピエゾ電界があげられる。とくに、ピエゾ電界は、GaN と InN の大きな格子不整合に起因しているために、活性層の In 組成が大きくなるほど顕著になる¹⁸。Stark 効果や Franz-Keldysh 効果を引き起こす内部電界は、注入されたキャリアによってスクリーニングすることができるために、励起キャリア密度の影響を大きくうける。そのことにより、発光半値幅の増大や、発光寿命の発光エネルギー依存性が説明されている。また、このような内部電界も LD の閾値増大を招くことが知られている。

以上のように、GaN 系 LED においては、励起子の局在化により励起子が非輻射的に再結合する確率が減少する結果、内部量子効率が増大し、広範囲の発光波長で動作する高効率の LED が実現化している。一方 LD においては、励起子の局在化や内部電界により In の組成が増大するにつれて光利得を十分に生成させることが困難になるため、現在 LD の室温連続発振は、366nm～465nm までの範囲に限られている^{19,20}。特に、長波長領域の緑色付近では、高効率の LED が実現されているにも関わらず、未だ室温連続発振が実現していない。このように、GaN 系半導体光デバイスにおいては、LED と LD それぞれ固有の発光機構、さらにはそれらのデバイス間の光物性における特異性や普遍性に対する知見はほとんど見あたらないのが現状である。

1.2 本論文の目的

前節で述べたように、GaN 系半導体を用いた LD や LED において、広い波長領域で高効率化、高出力化を実現するためには、励起子の局在化や内部電界の効果を考慮した高密度励起下での光物性に対する知見が不可欠である。他方、励起

光強度の増大に伴って一般に非線形光学現象は顕著に現れる。したがって、高密度励起下における光物性の研究は、LD や LED などの動作機構あるいは発光機構の解明に寄与するに留まらず、これまで未知であった GaN 系半導体材料の非線形光学効果を明らかにする意味でも極めて有用と考えられる。

GaN 系半導体発光デバイスの発光機構に関しては、これまでデバイスの活性層 InGaN における In の組成との関わりにおいて、励起子の局在化を支配要因とする説と内部電界の効果を支配要因とする説があり、統一的モデルは存在しなかった。これは、通常の吸収や発光スペクトルの測定による光物性評価では励起子の局在化と内部電界の効果を分離して測定することは極めて困難なことに依っている。このような状況に鑑み、本研究では励起子の局在化効果と内部電界の効果を分離して測定可能な非線形分光法である、白色 Pump&Probe 法を用いることにした。この分光法によって明らかとなる GaN 系半導体の非線形光学効果は、LD の長波長動作化への基礎的知見を得るために有効だけでなく、非線形光学効果自体を応用した光スイッチングや光メモリーデバイス等への応用も視野に入ってくるものと考えられ、得られる情報は GaN 系半導体を用いた新機能光デバイスの実現に向けても極めて有用であると考えられる。

以上のように本研究は、GaN 系半導体を用いた発光デバイスの高効率化・高出力化の達成のために、非線形光学分光法を適用して、この半導体材料系における、とくに高密度励起下における光物性を明らかにすることを目的としている。さらに、そこから得られた光学現象を応用した新機能光デバイスの実現に向けての基礎的知見を得ることもあわせて目的としている。

1.3 本論文の概要

本論文は、大きく分けて 4 部構成になっている。以下に、本研究における特色と得られた成果について簡単に述べる。

A 縮退四光波混合による GaN 膜の非線形光学効果

h-GaN の自由励起子には導電帯の Γ_{7c} から価電子帯の $A(\Gamma_{9v})$, $B(\Gamma_{7uv})$, $C(\Gamma_{7iv})$ への遷移の 3 種類があり、それぞれ A 励起子(E_{XA}), B 励起子(E_{XB}), C 励起子(E_{XC})と呼ばれている。A 励起子の結合エネルギー(E_{ex})、ボーア半径(r_B)はそれぞれ、28 meV, 2.9 nm と報告されている¹²。励起子の結合エネルギーが室温のエネルギー

一の 26 meV よりも大きいため、高品質の GaN では室温においても励起子発光が可能である²¹。また、励起子の遮蔽密度も 10^{18} cm^{-3} 台と大きく²²、励起子の多体効果に基づく多彩な現象が期待できる。GaN の単膜は二元化合物なので、InGaN のような In 組成の揺らぎやアロイブロードニング効果等の効果を考慮する必要が無く、GaN 系半導体の材料としての特徴を知る上で非常に有利である。そこで、まず Sapphire 基板上に、ELOG (Epitaxial Lateral Over Growth) 法^{23,24}を用いて成長した厚さ 10 μm の高品質 GaN 単層膜に対して、高密度励起下におけるフォトルミネセンスおよび縮退四光波混合測定を行い、高密度励起下での非線形光学現象を明らかにすることを試みた。その結果、励起子多体効果に基づくバンドギャップ以下のエネルギーからの強い非線形信号を観測した。バンドギャップよりも低いエネルギーでの非線形光学効果は、透過型の配置での非線形光学現象の利用を可能にする。この知見は、より高効率の非線形光デバイスの実現にむけての基礎的情報を提供し得るものと考ええる。

B 白色 Pump&Probe 法を用いた GaN 薄膜における内部電界効果とドーピング量依存性

現在、LED や LD 応用されている GaN 系発光デバイスは、活性層に InGaN 混晶を用いている。InGaN が有する特異な光物性の原因として、主に In 組成揺らぎによる局在励起子の効果と、内部電界による Stark 効果や Franz-Keldysh 効果が上げられる。InGaN 混晶では、通常の光吸収や発光スペクトル測定によってこれら 2 つの効果を分離観測することは困難である。そこで、AlGaIn 上にアンダーの GaN 薄膜(0.15 μm)成長した試料について、Pump&Probes 測定を行い、組成揺らぎのない系での内部電界効果を調べた。その結果、内部電界の遮蔽には深い準位にトラップされたキャリアが関与していることを明らかにした。深い準位にトラップされたキャリアによる内部電界の遮蔽は、長い減衰寿命を持つ。そのため、光メモリ等の比較的長い減衰寿命を必要とする非線形光デバイスへの応用が期待される。さらに、同様の測定を GaN 薄膜に Si をドーピングした試料について行い、ドーピングによって生成された不純物によるキャリアと光励起によるキャリアが内部電界に及ぼす影響について比較検討を行った。

C Pump&Probe 法を用いた InGaN 活性層の光学的評価

白色 Pump&Probe 測定では、前章で明らかにしたように内部電界が光物性に大きく寄与している場合、光励起キャリアによって内部電界を遮蔽することにより、吸収の増加を観測することができる。一方、局在励起子が光物性を支配している場合、このような局在準位は状態密度が少ないために容易に光励起キャリアで飽和する。そのために、吸収の減少するブロードなスペクトルが得られる。そこで、本章では、InGaN 活性層の In 組成がほぼ同じであるが膜厚が異なる 4 つの試料に関して、Pump&Probe 測定を行い、励起子の局在と内部電界の効果の井戸幅依存性を調べた。このように InGaN 膜における局在励起子と内部電界の効果と試料構造との相関を調べることによって、InGaN 活性層を用いた高効率、高出力光デバイスの設計に対して有用な知見を与えた。

D GaN 系半導体量子井戸構造における誘導放出ダイナミクス

GaN/InGaN 系半導体 LD で室温連続発振が報告されている波長範囲は、366～465nm と LED の 363～610nm とくらべてはるかに小さい。また、その発振メカニズムに関する情報も十分得られているとは言い難いのが現状である^{25,26,27}。

そこで、まず、本研究では、多くの LD 構造で用いられている InGaN 量子井戸構造(発振波長 400nm, 440nm)において、超高速時間分解フォトルミネセンス測定を行い、極低温と室温における誘導放出ダイナミクスを比較した。その結果、400nm の LD では、低温においては、誘導放出の低エネルギー側に、約 30ps 程度の誘導放出としてはかなり長いと思われる発光寿命を観測した。これは、励起子が局在することによりエネルギーおよび空間領域で揺らぎが生じるために、励起子と光とのカップリングが弱くなったためであると考えられる。一方、室温においては、このような長い寿命は観測されず、ほぼ 10ps 以下で一定であった。この結果、400nm LD においては室温以上での誘導放出機構には局在励起子は関与していないことがわかった。そこで、In 組成が大きな 440nm LD において同様の測定をしたところ、室温においても局在励起子に起因すると思われる時間分解スペクトルが得られた。

次に、近年、紫外領域での室温連続の報告がなされている 360nm 帯の GaN および AlInGaN 単一量子井戸構造に関して同様の測定を行い、誘導放出のメカニズムを調べた。その結果、低温においては、励起子の多体効果が関与した誘導放出機構の可能性を示唆する結果を得た。室温における発振機構の解明には至らなかったものの、励起子多体効果を用いた LD 実現に向けて端緒を開いたものとしての意義を持つものである。

参考文献

- ¹ Y. Kawakami, J. Shimada and Sg. Fujita, Proceedings of SPIE **4445**, 159 (2001).
- ² R. B. Zetterstrom, J. Mater. Sci. **5**, 1102 (1970).
- ³ W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert, J. Appl. Phys. **44**, 292 (1973).
- ⁴ S. Nakamura, M. Senoh, M. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 797 (1995).
- ⁵ S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1332 (1995).
- ⁶ S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996).
- ⁷ S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L217 (1996).
- ⁸ S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett. **69**, 4056 (1996).
- ⁹ S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett. **70**, 1417 (1997).
- ¹⁰ S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L647 (2000).
- ¹¹ S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, and T. Muka, Appl. Phys. Lett. **76**, 22 (2000).
- ¹² B. Monemer, Phy. Rev. B **10**, 676 (1974).
- ¹³ Y. Kawakami, Z. Peng, Y. Narukawa, Sz. Fujita, Sg. Fujita and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **69**, 1414 (1996).
- ¹⁴ S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., **69**, 4188 (1996).
- ¹⁵ Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, Phy. Rev **B55**, R1938 (1997).
- ¹⁶ Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett **70** 981 (1997).
- ¹⁷ T. Matsuoka, Appl. Phys. Lett. **71**, 105 (1997).
- ¹⁸ T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, L382 (1997).
- ¹⁹ S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. Part2. **40**, L788 (2001).
- ²⁰ S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, Appl. Phys. Lett. **79**, 1948 (2001).
- ²¹ S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, J. Appl. Phys. **79**, 2784 (1996).
- ²² F. Binet, J.Y. Duboz, J. Off, and F. Scholz, Phys. Rev. B **60**, 4715 (1999).

²³ S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 309 (1998).

²⁴ A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A.A. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L899 (1997).

²⁵ A. Satake, Y. Masumoto, T. Miyajima, T. Asatsuma, F. Nakamura, M. Ikeda, Phy. Rev **B57**, R2041 (1998).

²⁶ C.-K. Sun, Y.-L. Huang, S. Keller, U.K. Mishra and S. P. Denbaars Phys., Rev B **59**, (1999) 13535

²⁷ C. K. Choi, B. D. Little, Y. H. Kwon, J. B. Lam, J. J. Song, Y. C. Chang, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars ,Phy. Rev. B **63**, 195302 (2001).

10 項欠

第2章

縮退四光波混合による GaN の非線形光学効果

2.1 はじめに

h-GaN の自由励起子には伝導帯の Γ_{7c} から価電子帯の A(Γ_{9v}), B(Γ_{7uv}), C(Γ_{7lv}) への遷移の 3 種類があり、それぞれ A 励起子(E_{XA}), B 励起子(E_{XB}), C 励起子(E_{XC}) と呼ばれている。A 励起子の結合エネルギー(E_{ex})、ボーア半径(r_B)はそれぞれ、28meV, 2.9nm と報告されている¹。励起子の結合エネルギーが室温の熱エネルギーの 26meV よりも大きいため、高品質の GaN では室温においても励起子発光が可能である。また、励起子の遮蔽密度も 10^{18}cm^{-3} 台と大きく²、励起子の多体効果に基づく多彩な現象が期待できる。GaN の単膜は二元化合物なので、InGaN のような In 組成の揺らぎやアロイブロードニング効果等の効果を見逃すことができない。そこで、本章では Sapphire 基板上に上に、Epitaxial Lateral Over Growth 法^{3,4}を用いて成長した高品質 GaN 単層膜である(厚さ 10 μm)に対して、高密度励起下におけるフォトルミネセンスおよび縮退四光波混合測定を行い、高密度励起下での非線形光学現象について明らかにした。

2.1.1 GaN における縮退四光波混合測定の実状

GaN に関するフェムト秒レーザを用いた四光波混合による測定はすでにくつかの研究機関からの報告がなされている。Fischer ら⁵はサファイア基板上的の GaN エピタキシャル膜において縮退四光波混合測定を行い、A、B の励起子間の量子ビート現象を観測している。Zimmermann ら⁶は、量子ビートの周期から、A、B の励起子の共鳴エネルギーの差が、7.98meV であることを求めている。また、縮退四光波混合のスペクトルの偏向面依存性から、励起子分子の結合エネルギーが 5.7meV であることを明らかにした。さらに、青木ら⁷によって、励起子-励起子間の相互作用が量子ビート現象の位相の偏向面依存性を調べることによって

明らかにされている。

しかし、これらの縮退四光波混合測定は、すべて比較的弱励起の条件で行われている。そこで、本研究では、これらの報告されている条件よりも数桁以上大きな励起光強度を用いて、強励起下における非線形光学効果のダイナミクスを明らかにした。

2.2 試料構造および測定方法

2.2.1 試料構造

測定に用いた試料は、two-flow MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition)法により、サファイア(0001)面上に低温で GaN のバッファ層を成長し、その上に厚さ $0.1\mu\text{m}$ 、幅 $8\mu\text{m}$ の SiO_2 を用いて周期 $12\mu\text{m}$ で GaN(1-100)方向にストライプ上にマスクをし、その後 GaN を成長させて作製したものである。

このような成長手法を用いると、 SiO_2 によるマスク後では GaN は、はじめ SiO_2 マスクのない(window)領域にのみ成長し、 SiO_2 マスク上(wing)領域では行われないう選択成長が行われる。その後 GaN は SiO_2 マスク上を横方向に成長しはじめ、 SiO_2 マスク上で GaN が接合しはじめる。そして、最終的には表面全体が平坦な GaN 膜が得られる。以上の成長過程を図 2.1 に模式的に示した。このようにして得られた ELO GaN は貫通転位密度が wing 領域(幅 $8\mu\text{m}$)と window 領域(幅 $4\mu\text{m}$)とで異なりそれぞれ $\sim 10^6\text{cm}^{-2}$ と、 $\sim 10^8\text{cm}^{-2}$ となっている。

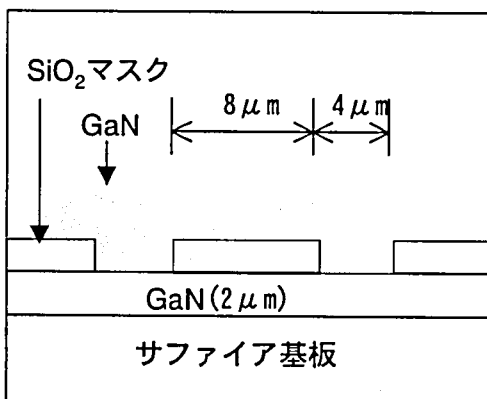
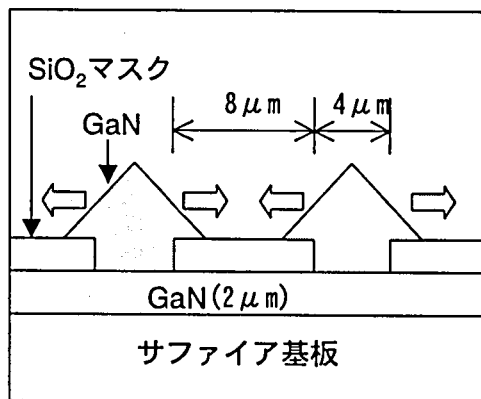
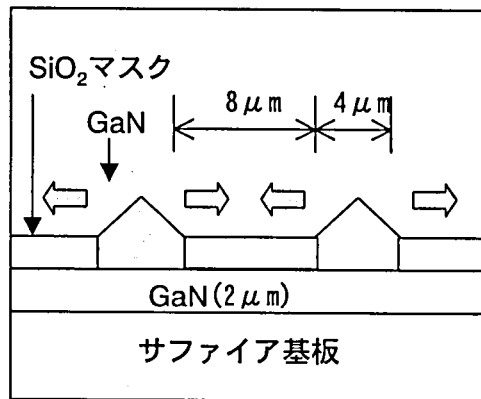


図 2.1 ELO GaN の成長過程。 灰色領域が SiO₂ マスク加工後の再成長 GaN の形状を示している

2.2.2 時間分解フォトルミネセンスの測定系

時間分解フォトルミネセンスは、ストリークカメラを用いた検出システムとピコ秒およびフェムト秒パルスレーザを用いたレーザシステムに分けられる。図 2.2 にストリークカメラを用いた検出システムを、図 2.3、図 2.4 にピコ秒、フェムト秒レーザシステムを示す。ストリークカメラ検出システムには、トリガ用のレーザと励起用のレーザの2つのレーザを入力する必要がある。トリガレーザには、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ レーザの出力光の一部を用いた。励起用レーザには、ピコ秒システムでは、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ レーザの2倍、3倍高調波をそれぞれ励起波長に応じて用いた。フェムト秒レーザシステムでは、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ レーザをシード光とする再生増幅レーザの出力光を励起光とする OPA(optical parametric amplifier)レーザを用いた。ピコ秒レーザ、フェムト秒レーザはそれぞれ弱励起および強励起の励起光強度にしたがって使い分けた。

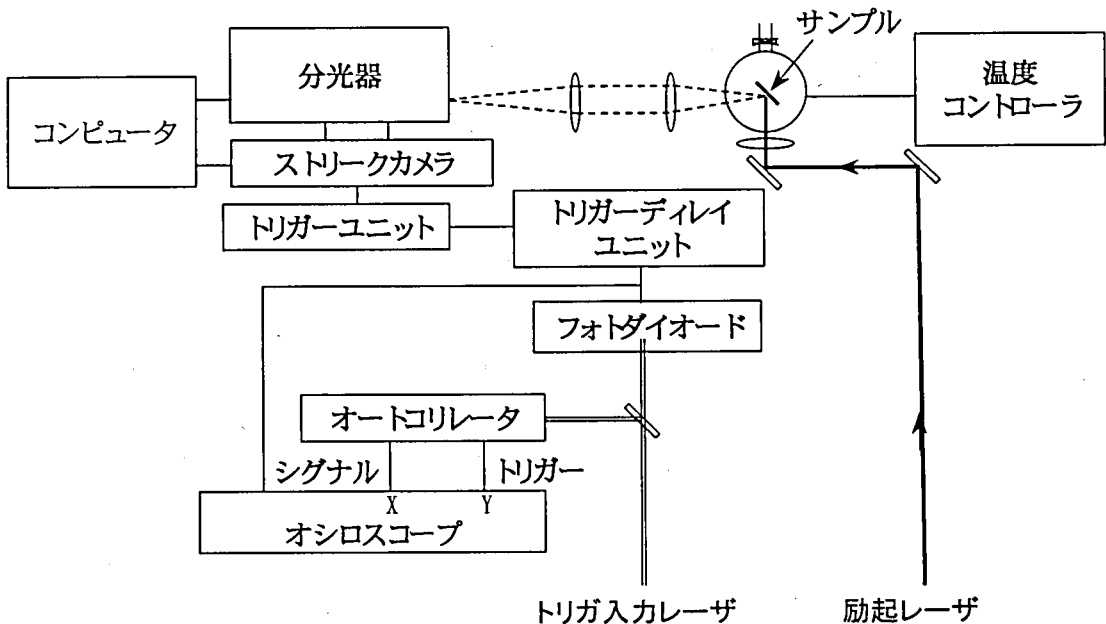


図 2.2 TRPL スペクトロスコピーの検出系

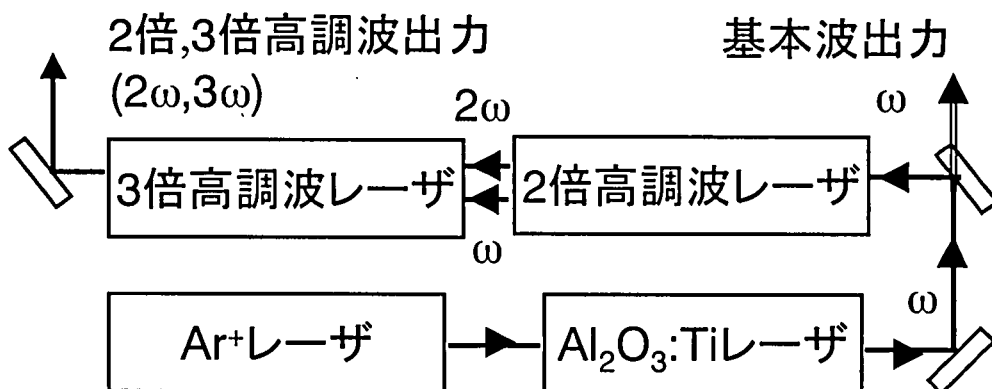


図 2.3 ピコ秒レーザーシステム

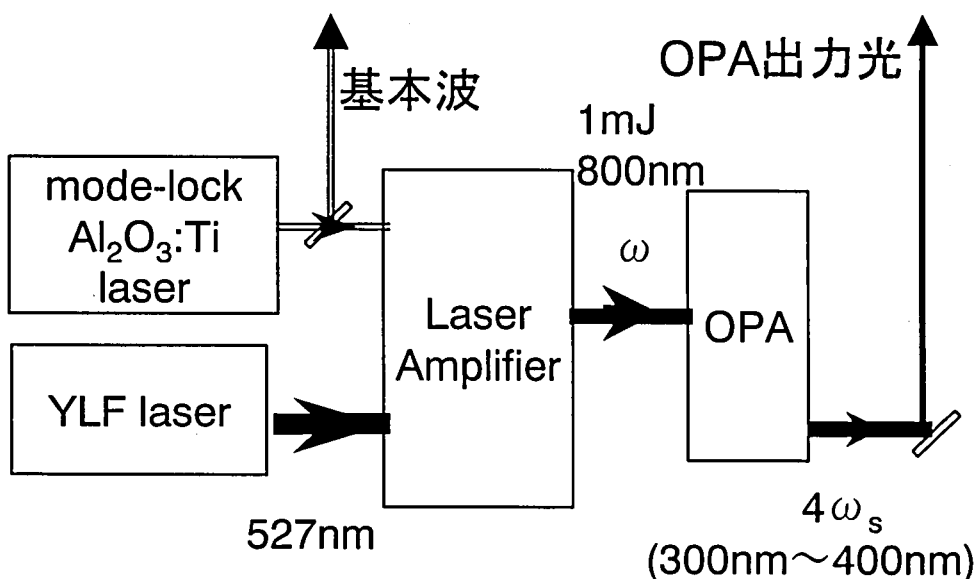


図 2.4 フェムト秒レーザーシステム

励起光は、クライオ内にセットされた試料上にレンズを用いて絞られ、試料からの発光は、分光器(焦点距離 25cm、逆分散 10nm/mm)と、励起光に同期したストリークカメラによって波長方向および時間方向に分解され、2次元データとして測定される。ストリークカメラの時間分解能は最高 5 ps であり、レーザー光と測定光のデータの逆畳み込み(deconvolution)処理により、理論上、最高 1.5ps の時間分解能が得られる。

2.2.3 縮退四光波混合測定系

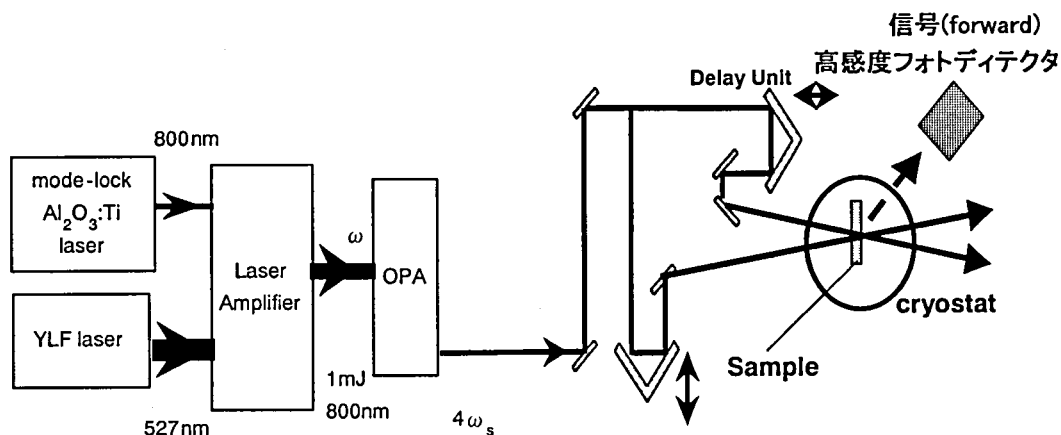


図 2.5 縮退四光波混合測定系

図 2.5 に縮退四光波混合の測定系を示す。縮退四光波混合の励起光源には、OPA の出力光をビームスプリッターによって、1:1 に分割して用いた。分離されたレーザは、レトロリフレクタをステッピングモータで制御して、試料上に任意の時間差で照射する事ができる。また、OPA の出力波形を整形するために、OPA の signal 信号の二倍高調波生成用の SHG(second harmonic generator)結晶と四倍高調波生成の用の SHG 結晶の間に ND フィルターを入れることにより、出力光の強度が 1.5mW 以下になるようにした。このようにして、整形したレーザスペクトルと整形前のスペクトルを図 2.6 に示す。図から明らかなように、整形後のスペクトルはほぼシングルピークとなり半値幅は約 1nm となった。

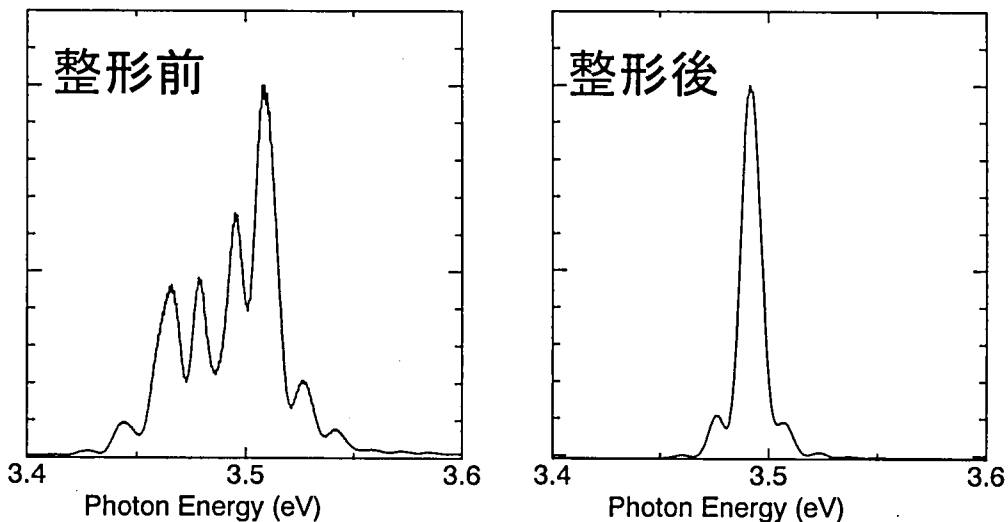


図 2.6 整形前と後の出力波形

縮退四光波信号は、数 μm 以上の厚い膜では、反射型の配置で行われるが、今回、我々が行った測定では、バンドギャップ以下のエネルギーを持つ光の入力すなわち透明領域において大きな非線形信号が得られたため、透過型の配置において縮退四光波信号の測定を行っている。

2.3 強励起下における発光特性

2.3.1 GaN 系半導体における光学遷移

GaN 系半導体は、六方晶構造をしているために図 2.7 に示すように自由励起子には伝導帯の Γ_{7c} から価電子帯の $A(\Gamma_{9v})$, $B(\Gamma_{7uv})$, $C(\Gamma_{7lv})$ への遷移の3種類がある。GaN 系半導体は、スピン軌道相互作用が小さいために、A,B の励起子は、試料のc面に平行な電界成分を持つ光に対して許容遷移となり、試料に垂直な電界成分を持つ光に対して禁制遷移となる。一方、C の価電子帯は、試料のc面に垂直な電界成分を持つ光に対して許容遷移となる。一般に、Sapphire 基板上の GaN 系半導体は、成長方向とc(z)軸が平衡になるために、通常の表面からの励起の発光の場合、A,B の励起子が、同じ光学遷移確率をもつことになり、C 励起子の光学遷移確率はそれに比べて小さくなる。

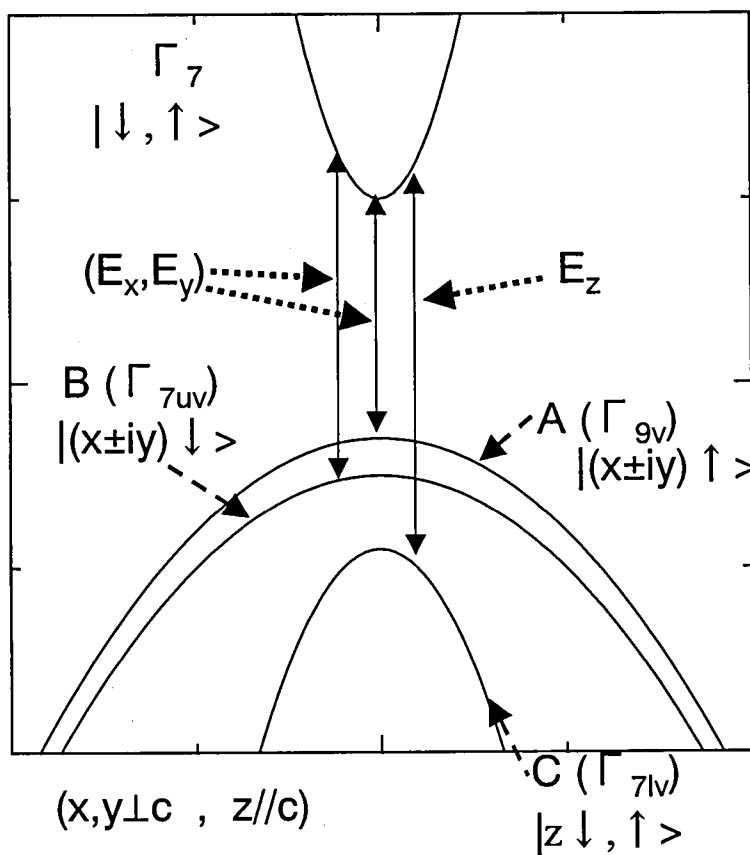


図 2.7 GaN 系半導体の自由励起子の光学遷移

さらに、励起子の多体効果やフォノンとのカップリングおよび不純物発光も考慮すると、A 励起子の代表的な光学遷移だけでも、図 2.8 に示すように多数存在する。A 励起子(E_{xa})、中性ドナー束縛励起子(E_{xa})は、弱励起下における主な発光起源となる。励起子分子(E_{xx})や励起子-励起子散乱(P_2, P_∞)は、励起子多体効果による発光で、強励起下の条件で重要となる。また、 $E_{xa}+1LO$ は、励起子がフォノンのエネルギー分(約 92meV)を失って発光する過程で、InGaN 膜のようなブロードな発光スペクトルを持つ場合、メインの発光の低エネルギー側の裾に観測される。

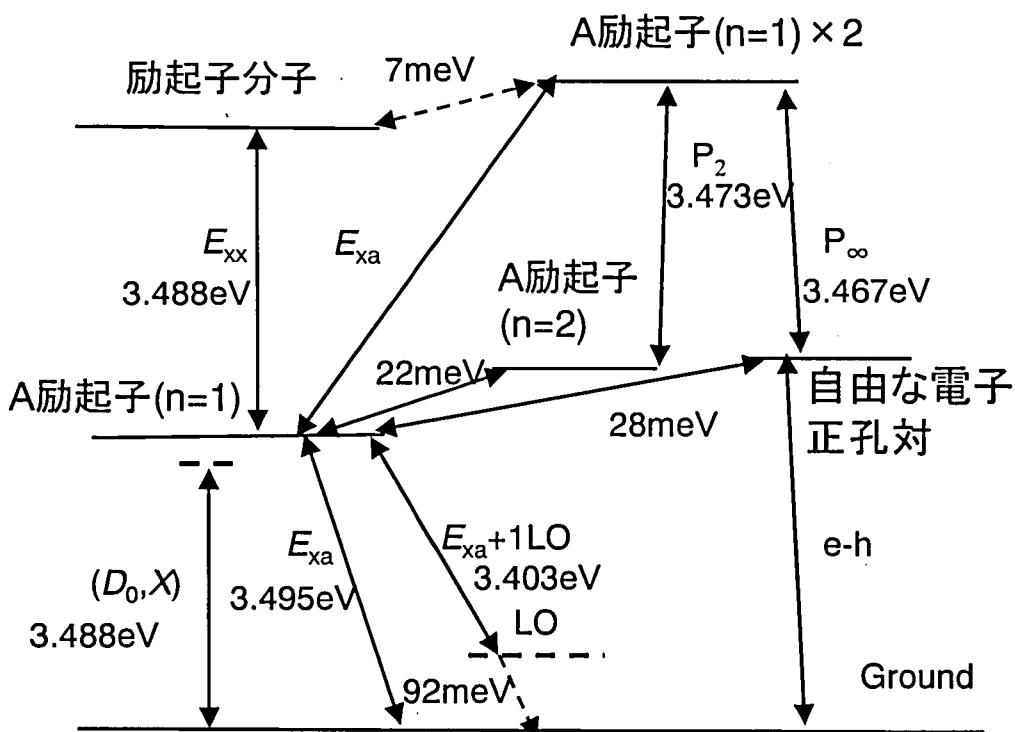


図 2.8 A 励起子の多体効果等を考慮した光学遷移

2.3.2 弱励起下におけるフォトルミネセンスおよび反射スペクトル

図 2.9 に弱励起下、10K における PL および反射スペクトルを示す。光源にはそれぞれ He-Cd レーザ(325nm)と Xe ランプを用いた。PL および反射スペクトルから、3.4945eV と 3.5025eV にそれぞれ A 励起子および B 励起子の共鳴エネルギーが位置することがわかる。

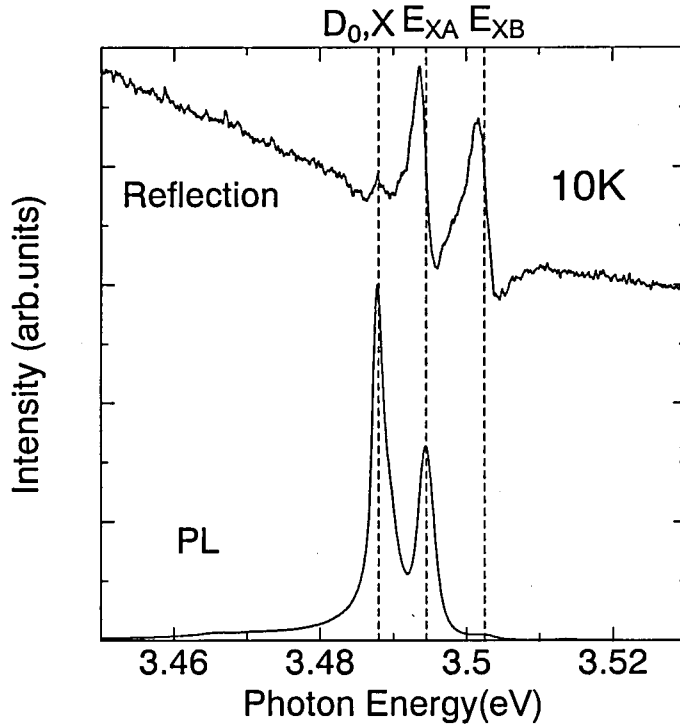


図 2.9 弱励起下における PL および反射スペクトル

これらのエネルギー位置は、無歪みの GaN のエネルギー位置から、約 17meV 高エネルギー側にシフトしている⁸。これは、GaN 膜がサファイア基板との熱膨張係数の差から、約 13kbar の 2 軸性圧縮歪みを受けているためであると考えられる⁹。PL のメインのピークは、3.4880eV に位置し、これは中性ドナー束縛励起子(D_0,X)の発光である。高品質の GaN 膜における低温でのメインの発光の起源が、(D_0,X)となるがよく知られている。また、この(D_0,X)の発光位置は、高密度励起した場合の励起子分子の発光位置と非常に近いことが報告されている¹⁰。図 2.9 は、マクロスコピックな条件下で行われているために、ELO GaN の貫通転位の小さな wing 領域と、大きな window 領域の両方を励起していることになる。顕微 PL を用いて wing 領域と window 領域の発光特性の差を測定すると、PL 発光のエネルギー位置の差は 0.3meV であり、発光強度はほぼ同じであることがわかった。このことは、マクロスコピックな測定における発光特性は測定を行った 10K では、貫通転位密度の差に対してそれほど敏感でなく、またエネルギー位置に関しても 0.3meV の精度で測定できることを意味している。

2.3.3 強励起下におけるフォトルミネセンススペクトル

図 2.10 に PL スペクトルの励起エネルギー密度依存性を示す。励起光源としては、600 nJ/cm² 以下ではピコ秒 Al₂O₃:Ti レーザの三倍高調波(波長 266 nm:繰返し周波数 80 MHz)を、1.2 μJ/cm² 以上では OPA の出力光 4ω_s(波長 330 nm:繰返し周波数 1 kHz)を用いた。6 nJ/cm² における PL スペクトルは、He-Cd レーザ励起のスペクトルと同様に(D₀,X)の発光がメインとなっている。励起高強度の増大に伴い、いったん(D₀,X)の発光が飽和し、E_{XA} の発光が大きくなった後、もう一度(D₀,X)のエネルギー位置の発光が大きくなっている。これは、不純物発光である(D₀,X)の発光がいったん飽和したあと、自由励起子の発光が大きくなるが、光励起された励起子の数の増大に伴い、励起子の多体効果が起きて、励起子分子の発光がメインになるためである。前述したように、励起子分子の発光位置はほぼ(D₀,X)の発光位置と重なるために、(D₀,X)の位置の発光が励起高強度の増大に伴って大きくなって見える。

さらに励起高強度をあげて 1.2 μJ/cm² にすると、3.473 eV に新たな発光が現れる。この発光は、E_{XA} の発光位置 3.495 eV から 22 meV 低エネルギー側に位置する。この 22 meV という値は、励起子の結合エネルギーである 28 meV の 3/4 に相当することから、この新たな発光は、式(2.1)に表される励起子-励起子散乱(P₂)の発光であると考えられる^{11,12}。

$$E_{XA(n-1)} + E_{XA(n-1)} = h\nu + E_{XA(n-2)} \quad (2.1)$$

励起高強度がさらに増大すると励起子-励起子散乱が促進され発光後に残る励起子が $n=2$ よりも更に高次に励起状態に励起され、最終的には、電子-正孔対まで分離されることになる¹³。このときの P_∞ の発光エネルギーは次のように表される。

$$E_{XA(n-1)} + E_{XA(n-1)} = h\lambda + E_{(e-h)}^{kin} \quad (2.2)$$

ここで、E_(e-h)^{kin} は、運動エネルギーを含めた電子正孔対のエネルギーである。よって、励起エネルギー密度の増大に伴い電子正孔対の運動エネルギーが大きくなるので P_∞ の発光は低エネルギー側にシフトしていくことになる。

励起エネルギー密度 60 μJ/cm² 以上では、P_∞ の発光のさらに低エネルギー側に新たな発光が現れ、励起エネルギー密度の増大に伴い大きくレッドシフトしてい

く。発光エネルギーの励起エネルギー密度依存性が大きなこの発光の起源は電子正孔プラズマによるものであることが知られている¹⁴。また、励起光エネルギー密度 600nJ/cm^2 のときに示しているように、 $E_{\text{XA}}+1\text{LO}$ (longitudinal optical phonon)の発光が 3.409eV に見られる。

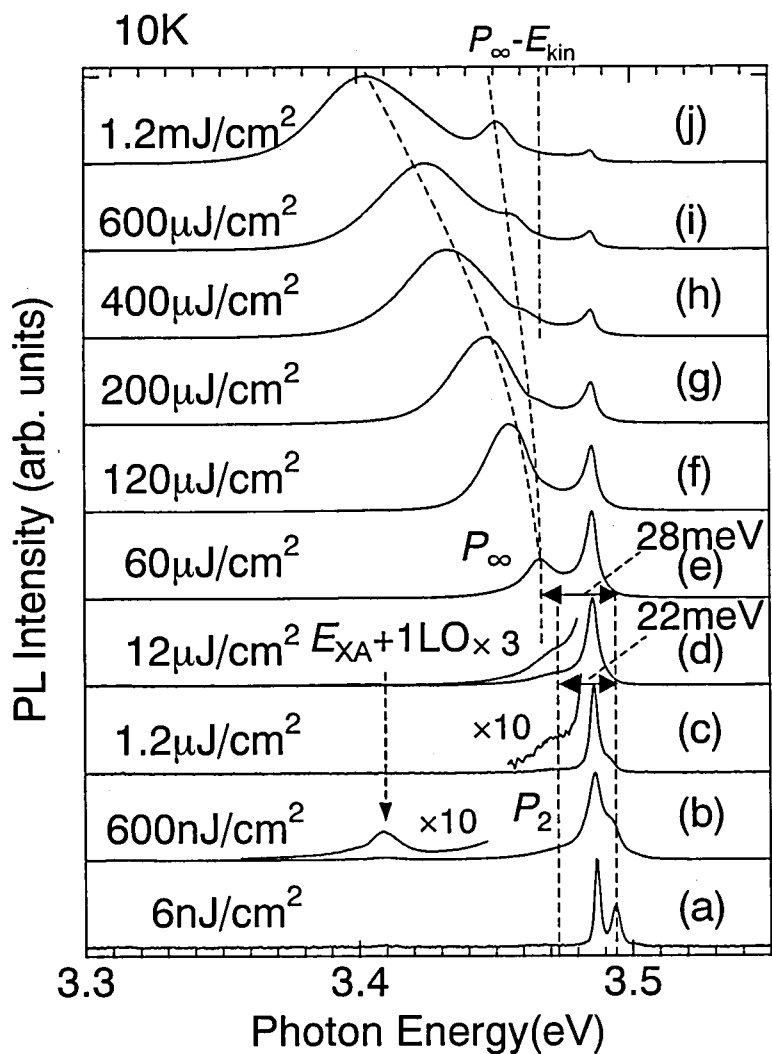


図 2.10 PL スペクトルの励起エネルギー密度依存性

2.3.4 時間分解 PL スペクトル

これらの発光に対して、各発光ピークの発光寿命を求めたところ、 $120\mu\text{J}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度では、図 2.11 に示すように励起子分子は 139ps、励起子-励起子散乱は 28ps、電子正孔プラズマは 14ps と求まった。また、励起子-励起子散乱の発光は電子正孔プラズマに比べて 7ps ほど遅れて立ち上がることがわかった。励起エネルギー密度を上げて、 $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ にすると、図 2.12 のように励起子-励起子散乱の発光は 18ps、電子正孔プラズマの発光は 6ps とさらに高速な発光寿命を持つことがわかった。また、励起子-励起子散乱の発光の立ち上がりは約 30ps、電子正孔プラズマに比べて遅れている。つまり、励起子-励起子散乱の発光の立ち上がりは、励起エネルギー密度の増大に伴って遅くなることがわかる。これは、次のように説明できる。注入キャリアの増大に伴い Mott 転移が起きるために、励起子が生成されなくなる。しかし、電子正孔プラズマによる発光によるキャリアが減少し、時間経過とともに Mott 転移以下のキャリア密度になる。この Mott 転移以下のキャリア密度になるのに必要な時間が、 $120\mu\text{J}/\text{cm}^2$ では約 6ps であり、 $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ では、約 30ps であると考えられる。 $120\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時の注入キャリア密度は約 $1.3\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であり、TRPL から求まった発光寿命 6ps では、キャリア密度約 $8\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ である。同様に、 $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ のときの励起後 30ps でのキャリア密度は、 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ である。多少誤差があるものの、どちらの場合も Mott 転移密度である 10^{18}cm^{-3} 台のキャリア密度になっており、適切な値であると考えられる。また、励起子-励起子散乱および電子正孔プラズマの発光が、このような超高速な発光寿命を持つ原因としては、多体効果による振動子効果の増大だけでなく誘導放出も発光機構に関与している可能性がある。

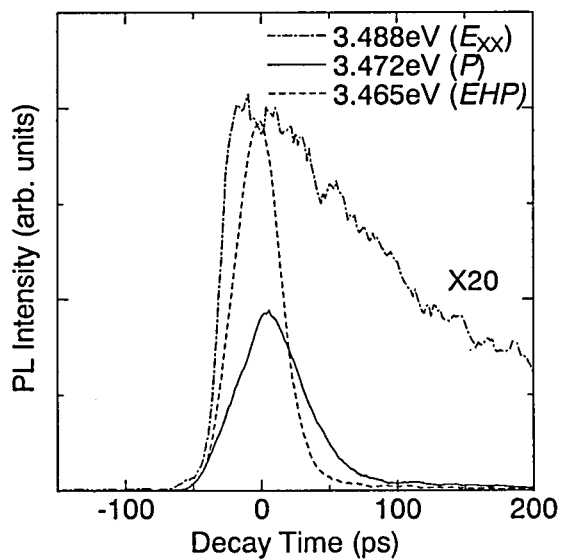


図 2.11 $120\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の励起エネルギー密度のときの PL 減衰スペクトル

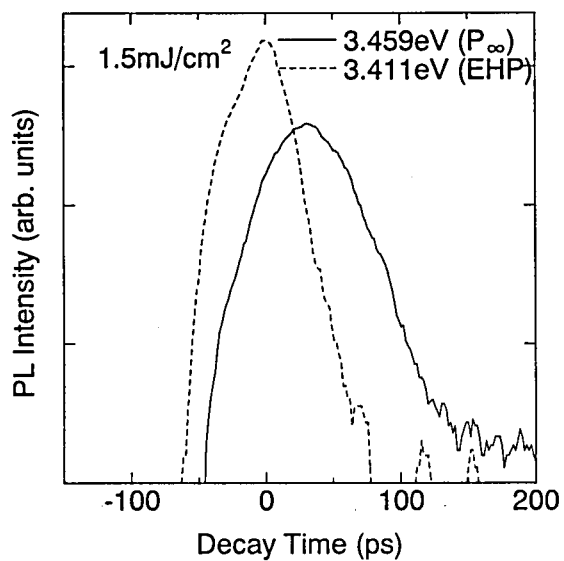


図 2.12 $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ の励起高強度のときの PL 減衰スペクトル

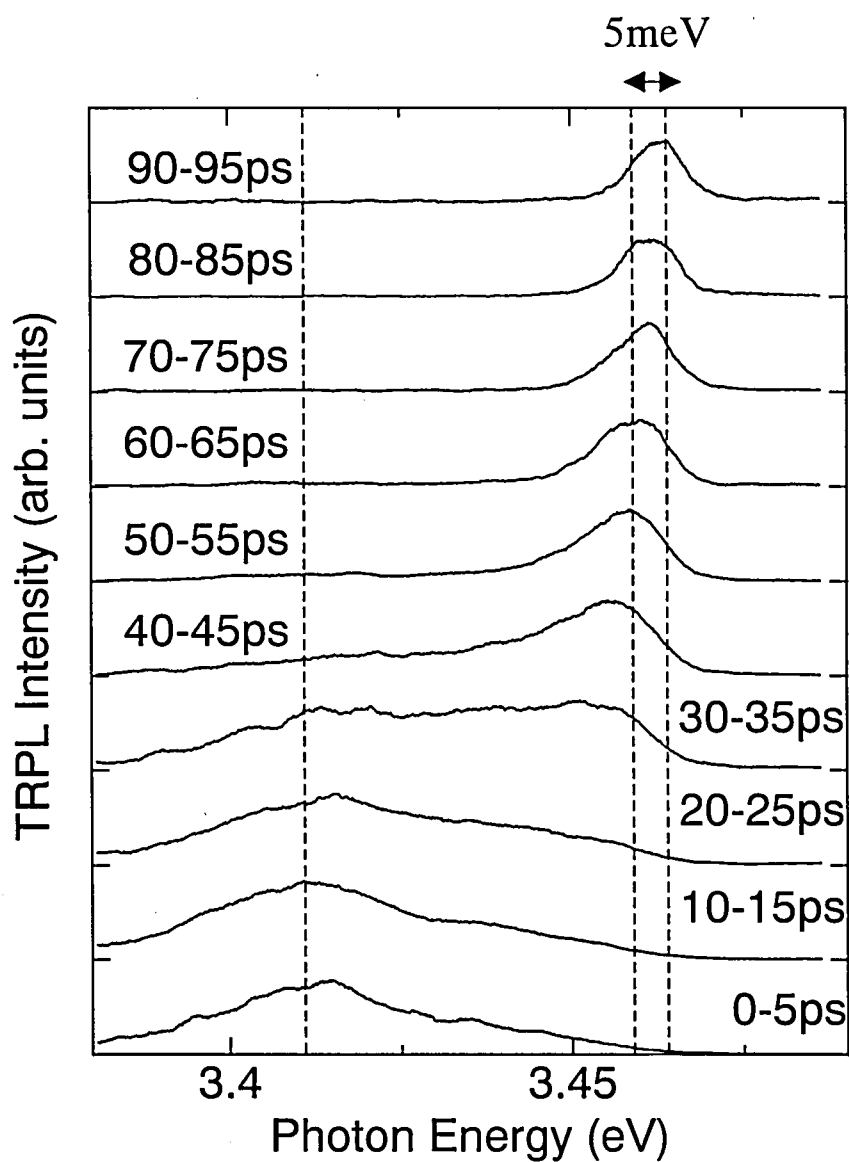


図 2.13 1.5 mJ/cm^2 の時の TRPL スペクトル

次に 1.5 mJ/cm^2 のときの TRPL スペクトルを示す。TRPL スペクトルから電子正孔プラズマと励起子-励起子散乱の 2 つの発光ピークがはっきりと分離して確認できる。励起後約 30 ps までは、電子正孔プラズマの発光がメインとなってい

ることがわかる。30ps 以降、励起子-励起子散乱の発光がメインとなり、励起子-励起子散乱の発光は時間経過とともにブルーシフトする。時間経過とともに発光過程によりキャリア密度が減るために、バンドフィリングによって高エネルギー状態まで励起されていた励起子が、より低エネルギーな状態までしか励起されなくなる。つまり、式(2.1)または(2.2)で表されるような散乱に伴って失うエネルギー($E_{(c-h)}^{\text{kin}}$ および $E_{\text{ex}(n=2)} - E_{\text{ex}(n=1)}$)が減少する。よって、発光のエネルギー $h\nu$ が増加すると考えられる。本測定では、50ps から 90ps までの間で約 5meV のブルーシフトが確認できた。本測定で用いた測定系の S/N 比のために、これ以上の長時間での発光スペクトルを得ることは出来なかったが、励起子-励起子散乱の発光は、時間経過とともに P_2 の光学遷移に対応した 3.473eV 付近までブルーシフトしていくものと予測できる。

2.4 縮退四光波混合による非線形光学特性

2.4.1 縮退四光波混合による高次の非線形信号の観測

図 2.14 に、励起レーザ波長 370nm のときの透過信号と縮退四光波混合信号のイメージ図を示す。励起高強度は、 $200\mu\text{J}/\text{cm}^2$ である。ELO GaN では、 SiO_2 のマスクが周期的に並んでいるために回折格子として働き、単なる透過光でも図 2.14(a)に示す用に回折したパターンが見られる。本測定では、このような SiO_2 の回折と縮退四光波混合による回折を分離するために、 SiO_2 による回折光と縮退四光波混合による回折光がほぼ直角になるように試料を配置した。図 2.14(b)が、縮退四光波混合による回折のイメージである。

図 2.14(b)に見られるように、 $(2k_2-k_1)$ 、 $(3k_2-2k_1)$ 、 $(4k_2-3k_1)$ 、 $(5k_2-4k_1)$ 、 $(6k_2-5k_1)$ 、 $(7k_2-6k_1)$ 、 $(8k_2-7k_1)$ の 15 次までの回折光が観測された。肉眼では、更に 17 次の回折信号が確認されている。励起エネルギー密度を $20\mu\text{J}/\text{cm}^2$ にするとこのような回折のパターンは見られなかった。高次の非線形信号に関しては ZnSe 系半導体において既に報告がなされている¹⁵。透過型の配置におけるこのような非線形信号の観測は、基礎物理的な観点だけでなく、透過型の超高速スイッチング素子等の実現に向けても重要な知見であると考えられる。

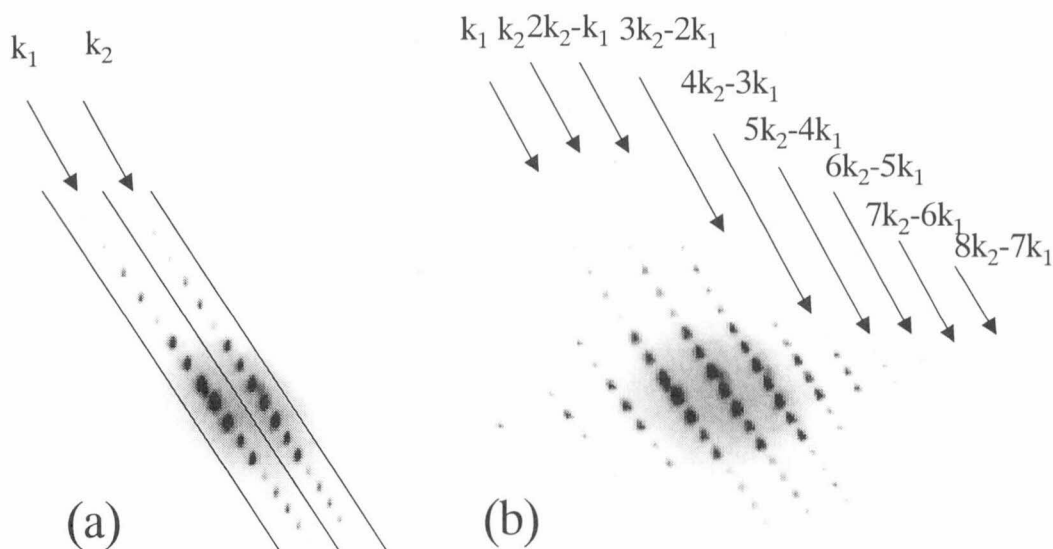


図 2.14 縮退四光波混合信号のイメージ図 (a) SiO_2 による透過光の回折像
(b) 縮退四光波混合による回折像

2.4.2 縮退四光波混合信号のスペクトル

透過型の配置での縮退四光波混合スペクトルの励起レーザ波長依存性を図 2.15 に示す。励起レーザのスペクトルを波線で、縮退四光波混合スペクトルを実線で表す。それぞれの信号で、信号強度が最大になるように、2つの入射レーザの時間遅れを調整した。

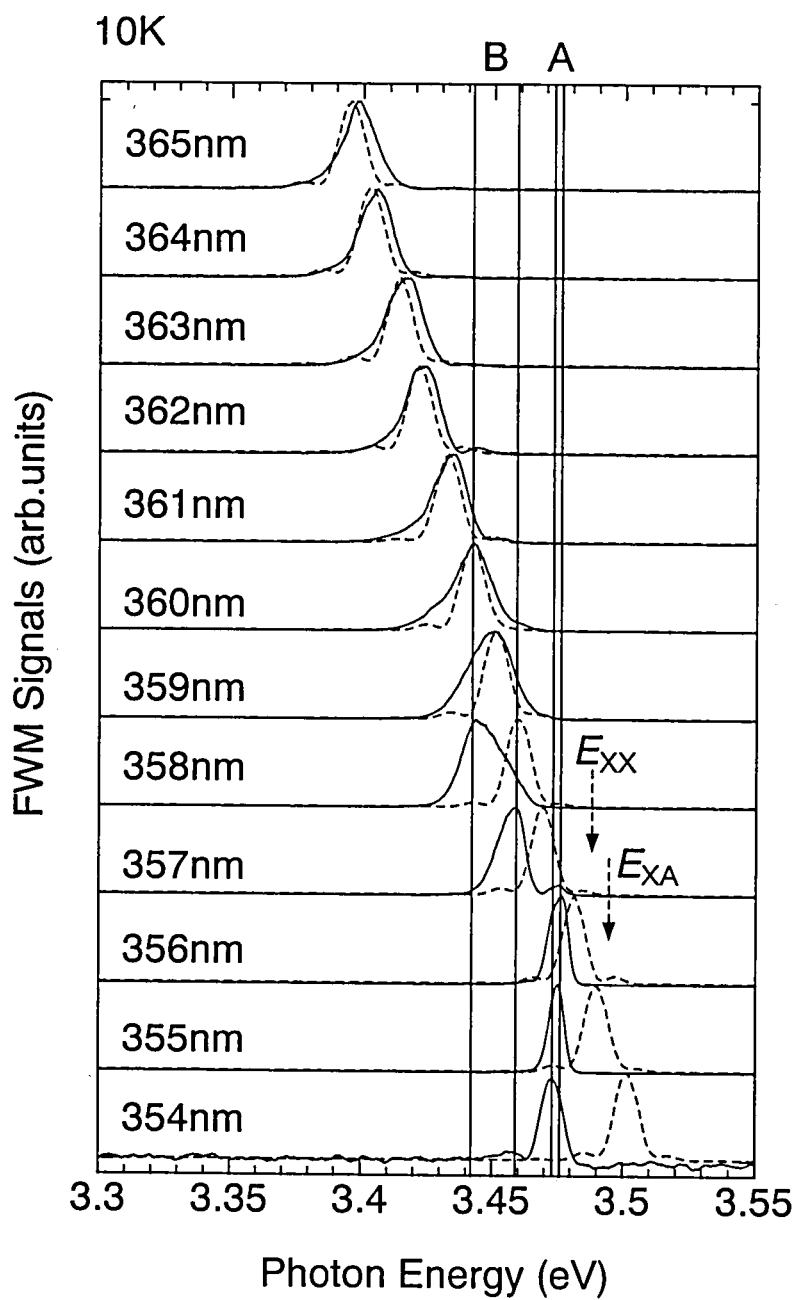


図 2.15 縮退四光波混合スペクトルのレーザ波長依存性。(実線:縮退四光波混合信号スペクトル、波線:レーザスペクトル)

縮退四光波混合スペクトルから、入射レーザ波長が 354~356 nm(3.501~3.482 eV)と 357~359 nm(3.472~3.453 eV)の時にそれぞれ A、B の二つの領域で大きな非線形信号が得られていることがわかる。それ以上の波長領域では、縮退四光波信号とレーザのスペクトルはほぼ一致している。さらに、各波長での信号強度を示したのが、図 2.16 である。レーザと信号のスペクトルが一致しない、354~359 nm(3.501~3.453 eV)の波長域で比較的強い信号強度が得られていることがわかる。レーザ波長が A の領域に一致する 357 nm(3.472 eV)の時に信号強度が最大となるが、この場合、縮退四光波混合のスペクトル自体は、図 2.15 からわかるように B の領域から得られている。

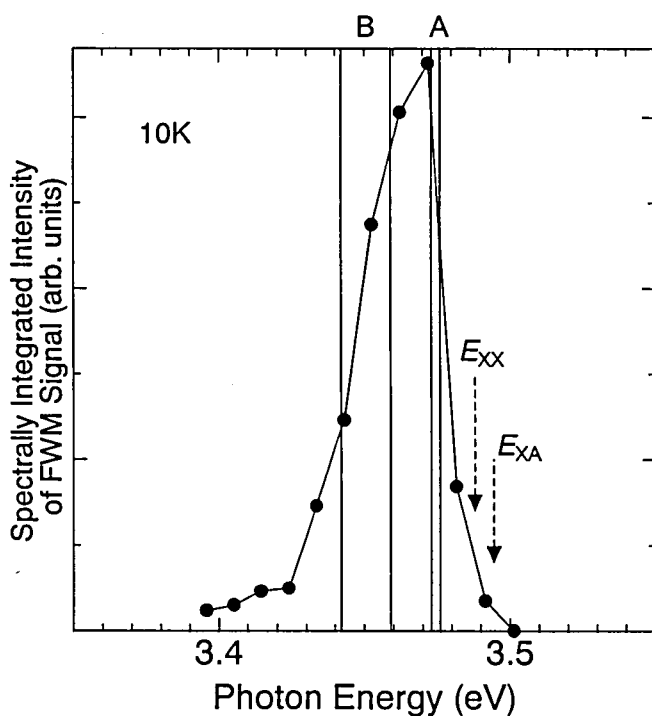


図 2.16 縮退四光波混合信号強度のレーザ波長依存性

PL スペクトルとの比較から、A の領域にエネルギーが一致するのは、励起子-励起子散乱に相当する P_2 のスペクトルである。このことから、A の領域の信号は励起子-励起子散乱に相当する信号であることが示唆される。バンドギャップ

以下のエネルギー領域における縮退四光波混合の信号は、InP 系半導体において既に報告がなされている¹⁶。しかし、このような仮想的な励起子-励起子散乱の過程が、縮退四光波混合信号によって得られるという報告は実験的にも理論的にも我々の知る限り報告例が無い。

また、B の領域からの信号に関しては、PL との比較からだけでは、エネルギー的に一致するような準位は得られていない。また、図 2.8 に示した各種光学遷移を考えた場合も、 P_{∞} の 3.467 eV と $E_{\text{xa}}+1LO$ の 3.403 eV の間に位置し、該当する遷移はない。しかし、A の領域の信号が仮想的な励起子-励起子散乱過程という励起子の多体効果から得られた信号であるということを考えると、電子正孔対、励起子、励起子分子等のさらに複雑な多体効果や散乱過程が関与した非線形信号である可能性が高いと思われる。

2.4.3 縮退四光波信号の減衰スペクトル

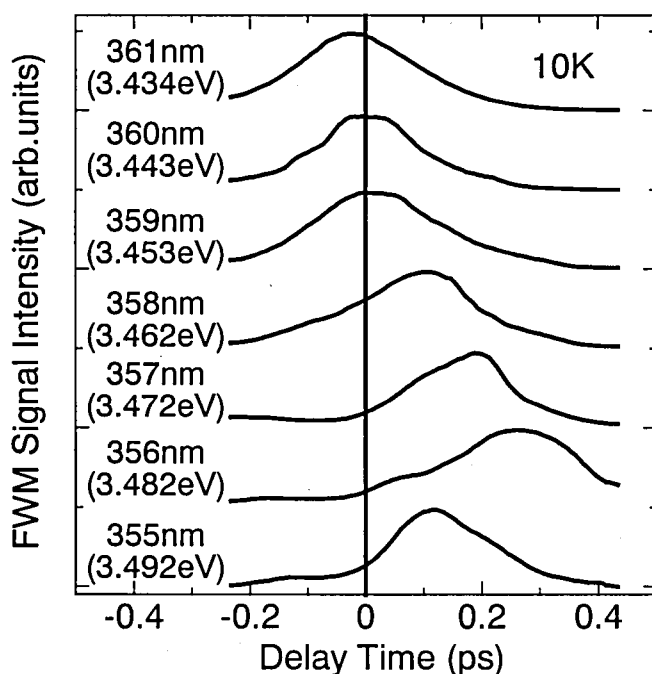


図 2.17 縮退四光波信号の減衰スペクトルの入射レーザ波長依存性
(信号強度はスペクトル上で積分)

次に各波長での減衰スペクトルを測定したのが、図 2.17 である。時間原点は、 $(2k_1-k_2)$ と $(2k_2-k_1)$ の両方の減衰スペクトルを測定し、それぞれが信号強度最大となる時間の真ん中の値を時間原点として用いている。それぞれ、レーザの時間分解能 150 fs と同程度の時間で減衰しており、すべての信号が非常に高速な過程であることがわかる。図から明らかなように、レーザ波長 354~358 nm(3.501~3.462 eV)の範囲で、時間原点から、信号強度最大となる時間が大きくずれていることがわかる。このことから、これらの波長域では、励起子多体効果が関与した過程が非線形信号に大きな寄与をしており、このような多体効果が現れるのに必要な時間が、時間遅れとして測定されていることが示唆される。

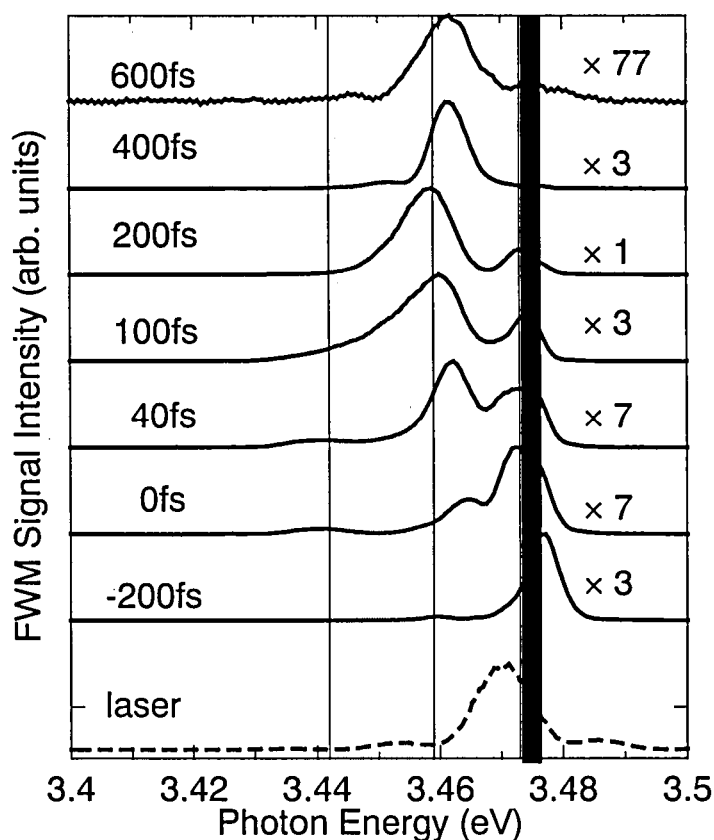


図 2.18 縮退四光波信号スペクトルの時間遅れ依存性

レーザ波長 357 nm(3.472 eV)のときの各時間遅れでのスペクトルを示したのが、図 2.18 である。時間原点付近では、レーザのスペクトルとほぼ一致して 357 nm 付近の信号が強く出ているが、信号強度最大となる 200 fs 付近では、B の領域からの信号が強くなっている。このことから上述したように、B の領域の信号は、電子正孔対、励起子、励起子分子等の多体効果や散乱過程が関与した非線形信号であり、このような多体効果や散乱過程の発現のために約 200 fs の時間がかかるのではないかと考えられる。

2.5 まとめ

本章では、強励起化の PL スペクトルから、バンドギャップ以下のエネルギーからの、励起子分子、励起子-励起子散乱、電子正孔プラズマ等に起因する強い発光を観測した。また、このような多体効果に基づく発光は、非常に速い発光寿命を持つことを示した。特に、電子正孔プラズマからは、10ps 以下の発光寿命が観測されたことから、電子正孔プラズマからの誘導放出が起こっている可能性も示唆される。

縮退四光波混合スペクトルを調べたところ、バンドギャップ以下のエネルギーからの強い非線形信号が得られた。InP 系でバンドギャップ以下のエネルギーからの縮退四光波信号の報告が既になされている。しかし、我々が明らかにしたような、バンドギャップ以下のレーザスペクトルと縮退四光波信号との系統的な報告はほとんどなされていない。特に、仮想的な励起子-励起子散乱が関与している可能性があるような強い非線形信号の報告例は、実験および理論的になく、今後のさらなる検討が必要とされている。

本章で明らかにしたバンドギャップ以下のエネルギーで起こる強い非線形信号は、基礎物理的に興味深いだけでなく、試料が透明な領域での信号であるので、透過型の配置で非線形信号が利用できる。高効率の非線形素子の実現に向けても非常に重要であると考えられる。さらに、このような非線形信号は 1ps 以下の時間領域で起き、試料自体を直接励起しているわけでは無いために、超高速、超高繰り返し周波数の非線形スイッチング素子への期待も大きいものであると考えている。

参考文献

- ¹ B. Monemer, *Phys. Rev.* **B10**, 676 (1974).
- ² F. Binet, J.Y. Duboz, J. Off, and F. Scholz, *Phys. Rev. B* **60**, 4715 (1999).
- ³ S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 309 (1998).
- ⁴ A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A.A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L899 (1997).
- ⁵ A.J. Fisher, W. Shan, G.H. Park, J.J. Song, D.S. Kim, D.S. Yee, R. Horning and B. Goldenberg, *Phys. Rev.* **B56**, 1077 (1997).
- ⁶ R. Zimmermann, A. Euteneuer, J. Möbius, D. Weber, M.R Hofmann, W.W. Rühle, E.O. Göbel, B.K. Meyer, H. Amano and I. Akasaki. *Phys. Rev.* **B56**, R12722 (1997).
- ⁷ T. Aoki, G. Mohs, T. Ogasawara, M. Kuwata-Gonokami and A.A. Yamaguchi *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3108 (1999).
- ⁸ K. Pakula, A. Wyszomolek, K. P. Korona, J. M. Baranowski, R. Stepniewski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Krukowski, M. Wroblewski and S. Porowski *Solid State Commun.* **97**, 919 (1996).
- ⁹ B. Gil, O. Briot, and R.L. Aulombard *Phys. Rev. B* **52** R17208 (1995).
- ¹⁰ Y. Kawakami, Z. Peng, Y. Narukawa, Sz. Fujita, Sg. Fujita and S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1414 (1996).
- ¹¹ L. Eckey, J. Holst, A. Hoffmann, I. Broser, T. Detchprohm, and K. Hiramatsu. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, (1997).
- ¹² S. Kurai, A. Kawabe, T. Sugita, S. Kubo, Y. Yamada, T. Taguchi and S. Sakai *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L102 (1999).
- ¹³ T. J. Inagaki, M. Aihara and A. Takahashi, *Solid State Commun.* **115**, 645 (2000).
- ¹⁴ J. Holst, L. Eckey, A. Hoffmann, I. Broser, T. Detchprohm, H. Amano and I. Akasaki. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, (1997).
- ¹⁵ A.J. Fischer, D.S. Kim, J. Hays, W. Shan, J.J. Song D.B. Eason, J. Ren J.F. Schetzina H.Luo J.K. Furdyna, Z.Q. Zhu, Y. Tao, J.J. Klem and W. Schäfer *Phys. Rev. Lett.* **73** 2368 (1994).
- ¹⁶ S. Yu, J.H. Chu, J.I. Lee, D. Kim, Y.H. Yee, D.S. Kim, J.-Y. Leem, C.-R. Lee and J.H. Lee *Appl. Phys. Lett* **69**, 79 (1996).

34 項欠

第3章

GaN 薄膜における内部電界と Si ドーピング量依存性

3.1 はじめに

現在、発光ダイオードやレーザダイオードに応用されている GaN 系発光デバイスは、活性層に InGaN 混晶を用いている¹。InGaN が有する特異な光物性の原因として主に、In 組成揺らぎによる局在励起子の効果と、内部電界による Stark 効果や Franz-Keldysh 効果が上げられる。InGaN 混晶では、通常の光学測定ではこれら 2 つの効果を分離して測定することは困難である。そこで、本章と次章では、Pump&Probe を用いることにより、内部電界と In の組成揺らぎの効果を分離して測定した。本章では、まず、AlGaIn 上に GaN 薄膜(0.15 μm)成長した試料について、Pump&Probe 測定を行った。それにより、In の組成揺らぎのない系での内部電界効果を調べ、Pump&Probe 方の有用性と、内部電界とキャリア密度の関係を明らかにする。

3.2 In の組成揺らぎと内部電界

3.2.1 DLP モデルによる AlInGaIn の組成揺らぎ

InGaIn のように、格子定数が大きく異なる混晶では全組成領域で安定というわけではなく、均一な結晶を得ることが出来ない組成領域が存在する。これらの領域では、異なった組成の混晶が混在する不均一な成長がおき、構成成分が完全には溶け合わない領域が存在する。このような領域の境界であるスピノーダル曲線を正則溶体モデルを用いて、 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_x\text{N}$ について求めた。

混晶の混合状態の安定性は、混合に伴うギブスの自由エネルギーを用いて評価できる。まず、2 元の固溶体 A_xB_{1-x} の場合を簡単に説明する。ギブスの自由エネルギーが図 3.1 (a)のように表せられる場合、全組成領域で混晶は安定である。しかし、図 3.1 (b)のように表される場合、 x_1 と x_2 の間の領域では、均一な状態よ

りも x_1 と x_2 の 2 つの状態に分かれた方が、図中の波線で表した自由エネルギーを持つために安定となる。よって、 x_1 と x_2 の間の領域では、均一な混晶を得ることが困難になる。この中でも、自由エネルギーが上に凸な領域を不安定領域といい、それ以外の安定でない領域を準安定領域という。この準安定領域と不安定領域の境界をスピノーダル点(3 元では曲線)という。よって、スピノーダル点は自由エネルギーの変曲点に相当する。

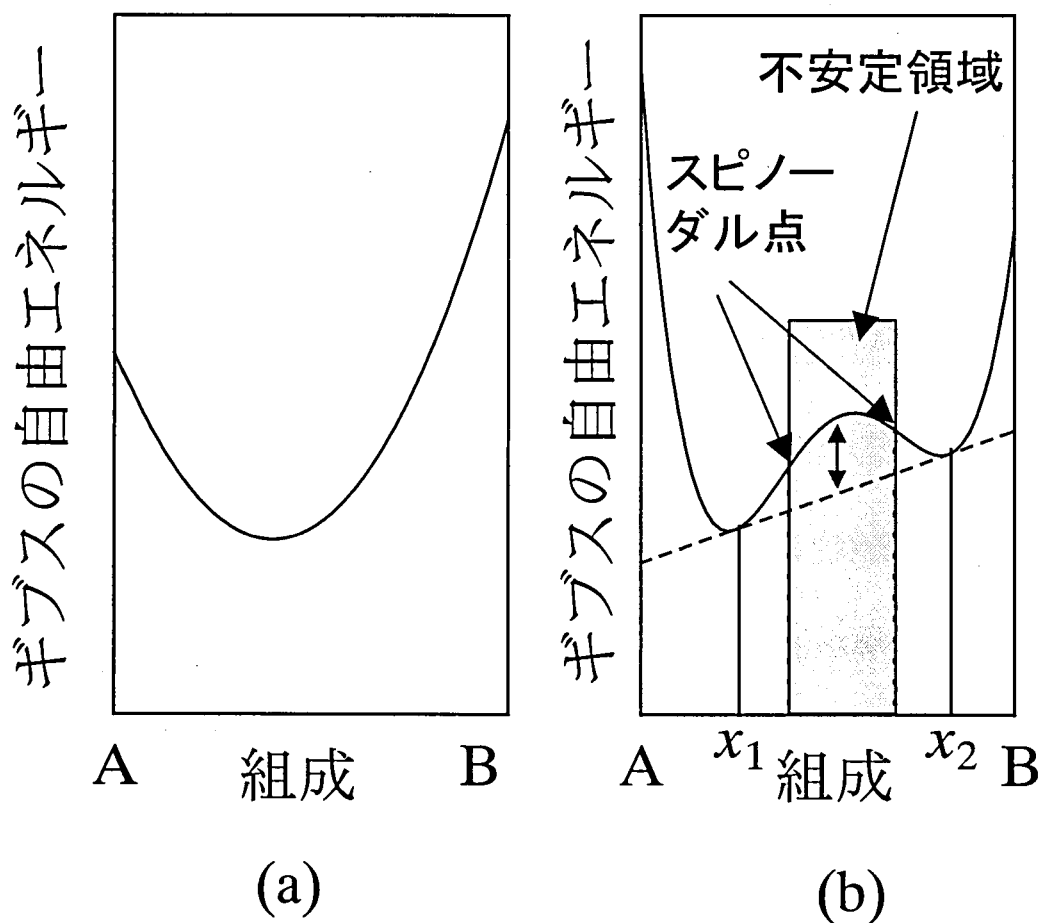


図 3.1 ギブスの自由エネルギーの模式図

$\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_x\text{N}$ の 1 モルあたりの混合の自由エネルギー(G)は次のように表される²。

$$G = \alpha_{\text{InN-GaN}}x(1-x-y) + \alpha_{\text{GaN-AlN}}(1-x-y)y + \alpha_{\text{AlN-InN}}xy + RT\{(1-x-y)\ln(1-x-y) + x\ln x + y\ln y\} \quad (3.1)$$

ここで、 α は相互作用パラメータと呼ばれる量であり、原子間の相互作用の性質、大きさを表す量である。ここで、正則溶体モデルを用いて、 α の値は温度に依存しないとする。さらに、Stringfellow の DLP(delta lattice parameter)モデル³を用いると α の値は次のように表される。

$$\alpha = 4.375K \frac{(a_A - a_B)^2}{\left(\frac{a_A + a_B}{2}\right)^{4.5}} \quad (3.2)$$

ここで、 a は格子常数であり、 K は比例定数で III-V 族半導体では、 $1.15 \times 10^7 \text{cal/mol } \text{\AA}^{2.5}$ となる³。六方晶半導体の格子定数は a 軸と c 軸方向で異なるので次式で表される相乗平均を用いて用いて格子定数とした。

$$a = \sqrt[3]{a_a a_c^2}$$

これらから、ギブスの自由エネルギーが得られ、スピノーダル曲線は式 3.3 を満たす点(x, y)の集合となる。

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial G}{\partial x \partial y} \right)^2 = 0 \quad (3.3)$$

式 3.3 を満たす(x, y)を各温度について求めて図示したのが図 3.2 である。この図から、 1000°C で InGaIn を成長した場合 In は 10%程度しか混ざらないことがわかる。しかし、この計算では熱力学的平衡条件から不安定性領域を計算しているので、本研究で用いている試料の成長法である MOCVD のような平衡条件からずれた成長法の場合は、不安定領域内の組成でも成長できる可能性はある。

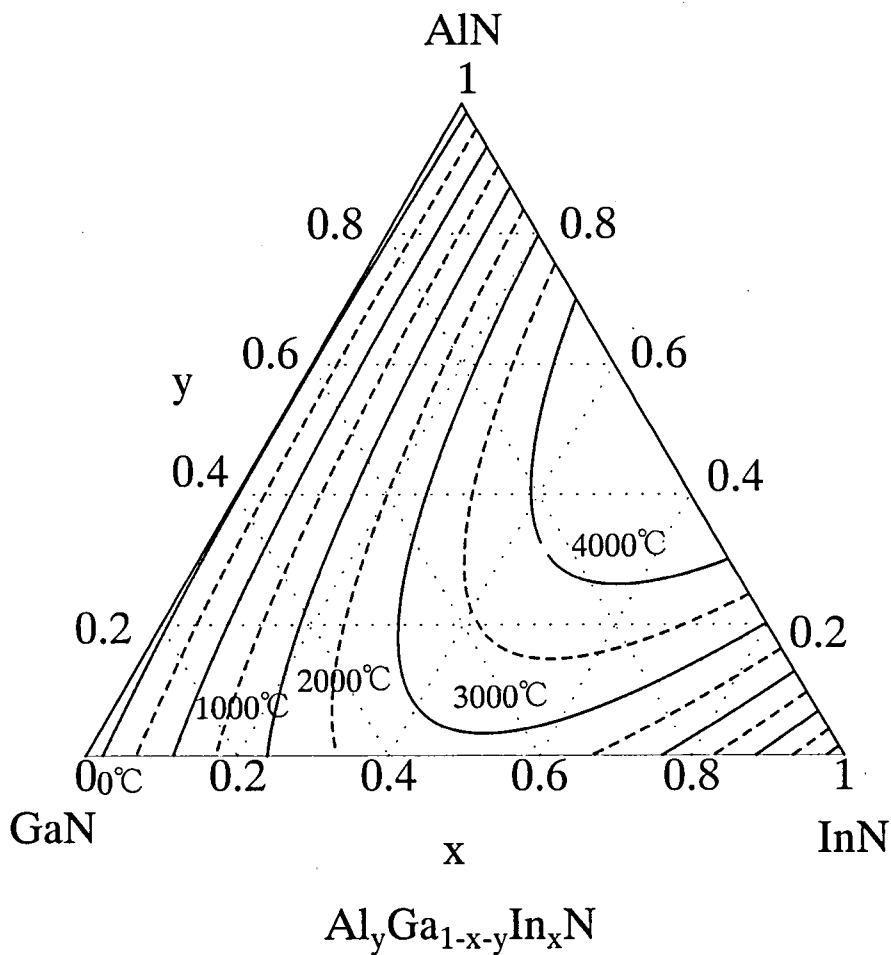


図 3.2 AlGaInN のスピノーダル曲線

3.2.2 双極子の圧電効果と自発分極

GaN 系半導体は、4 配位の六方晶構造をしており、模式的に図 3.3 に示すような結合をしている。このような対称性の低い結晶の場合、圧力を加えると、圧電効果と呼ばれる電界が発生する。図 3.3 (a)に示すように圧力が加わって無い場合は Ga を中心として N が正四面体の頂点に配置されるために電気双極子モーメントが互いに相殺している。このような無歪み状態で分極が表れない場合でも、圧

力、張力などのストレス下では、図 3.3(b)のように双極子が完全に相殺できなくなり、分極が表れる。GaN 系半導体の場合、Sapphire 基板上で MOCVD 成長させた場合、図 3.3(b)に示すように Ga 極性で成長することが知られている。この場合、面内に圧縮歪みを受けた場合、c 軸方向にのびるために相対的に Ga が上に N が下側に移動することになる。このとき、Ga を中心とした正四面体の底面を形成する三つの N が正四面体の z 軸となす θ が θ' ($\theta > \theta'$) と変化して、 $p_2 + p_3 + p_4$ の z 軸方向正の成分が大きくなる。そのため、 $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 \neq 0$ となる。そのために電気双極子は基板側から成長方向(z 方向)にピエゾ電界を生じさせることになる。

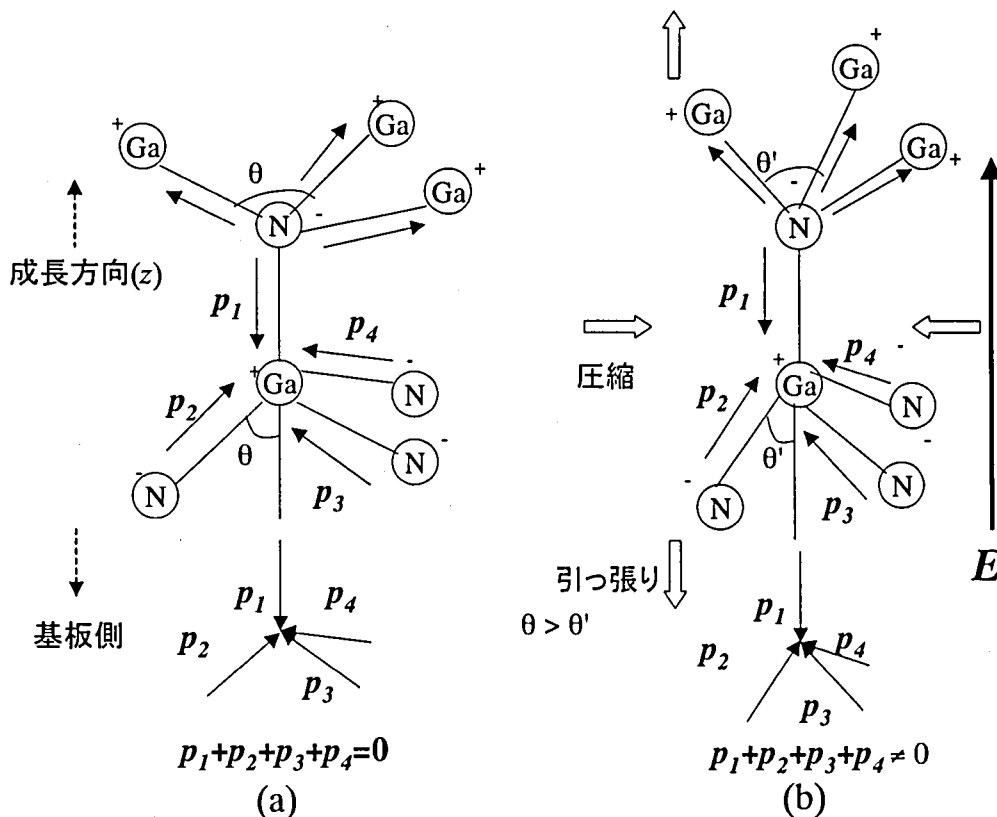


図 3.3 GaN 系半導体の圧電効果

(a) 無歪み、(b)面内圧縮歪み

一方、自発分極は、歪みを加えていない場合でも、結晶の非対称性から $p_1+p_2+p_3+p_4 \neq 0$ となって双極子が相殺されない場合に起きる。InN, GaN, AlN における自発分極の大きさは、それぞれ 0.032C/m^2 、 0.029C/m^2 、 0.081C/m^2 であり、電界の大きさになおすと、 2.5MV/cm 、 3.1MV/cm 、 8.5MV/cm となる^{4,5,6,7,8}。Ga 極性の場合の自発分極の方向は、InN, GaN, AlN の全てで、試料の表面から基板方向になり、圧縮歪み時の圧電分極の方向と反対となる。自発分極の大きさは、圧電分極に比べると大きい。しかし、一般に自発分極の成長方向に基板から表面まで一様にかかるために、試料/基板、空気/試料の界面における境界条件から表面および界面に電荷が生じるために、試料内においても表面電荷によってうち消されることになる^{9,10}。特に、GaN と InN では、自発分極の大きさはほぼ同じであるので、GaN/InN のヘテロ界面が存在しても、自発分極は、ほぼ一様にかかることになるので、表面および界面電荷によってうち消される。よって、自発分極が大きく光物性に影響するのは、Al 組成の大きな AlGa_{1-x}In_xN と GaN(InGa_{1-x}N) の界面が存在する場合に限られることになる。

圧電分極は、次式で表され、歪みの増大とともに電界は大きくなる。

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

ここで、 p_i は圧電分極、 e_{ij} は圧電定数、 ε_{ij} は歪みの大きさ ($i, j = x, y, z$) である。2 軸性応力の場合、 x, y 方向では、対称であることから歪みは、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} &= -\frac{C_{33}}{2C_{13}} \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_z &= \frac{c - c_0}{c_0} \end{aligned} \quad (3.5)$$

となる。 C_{ij} ($i=1,2$) は、弾性定数であり、 c_0, c はそれぞれ無歪みおよび 2 軸性歪みの時の c 軸方向の格子常数である。式(3.4)、(3.5)から c 軸方向の圧電電界は、

$$E_z = -\frac{P_z}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = -\frac{e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = -\frac{(-e_{31} \frac{c_{33}}{c_{13}} + e_{33})\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.6)$$

と表される。表 3.1 に GaN,AlN および InN の弾性定数の計算値を示す¹¹。

表 3-1 GaN,AlN および InN の弾性スティフネス定数(GPa)

	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}
GaN	367	135	103	405	95
AlN	396	137	108	373	116
InN	223	115	92	224	48

圧電係数に関しては、多くの報告例があり^{4,12,13}、かなりばらついた値が報告されている。表 3-2 に代表的な値を示す。よって、GaN および InGaN における圧電電界の大きさを正確に見積もることは現状では困難であるといえる。

表 3-2 GaN,AlN および InN の圧電係数の報告例

	$e_{15}(\text{C/m}^2)$	$e_{31}(\text{C/m}^2)$	$e_{33}(\text{C/m}^2)$
GaN	-	-0.49 ^a (-0.22 ^b)	0.73 ^a (-0.43 ^b)
AlN	-	-0.6 ^a	1.46 ^a
InN	-	-0.57 ^a	0.97 ^a

^aReference[4], ^bRererence[12]

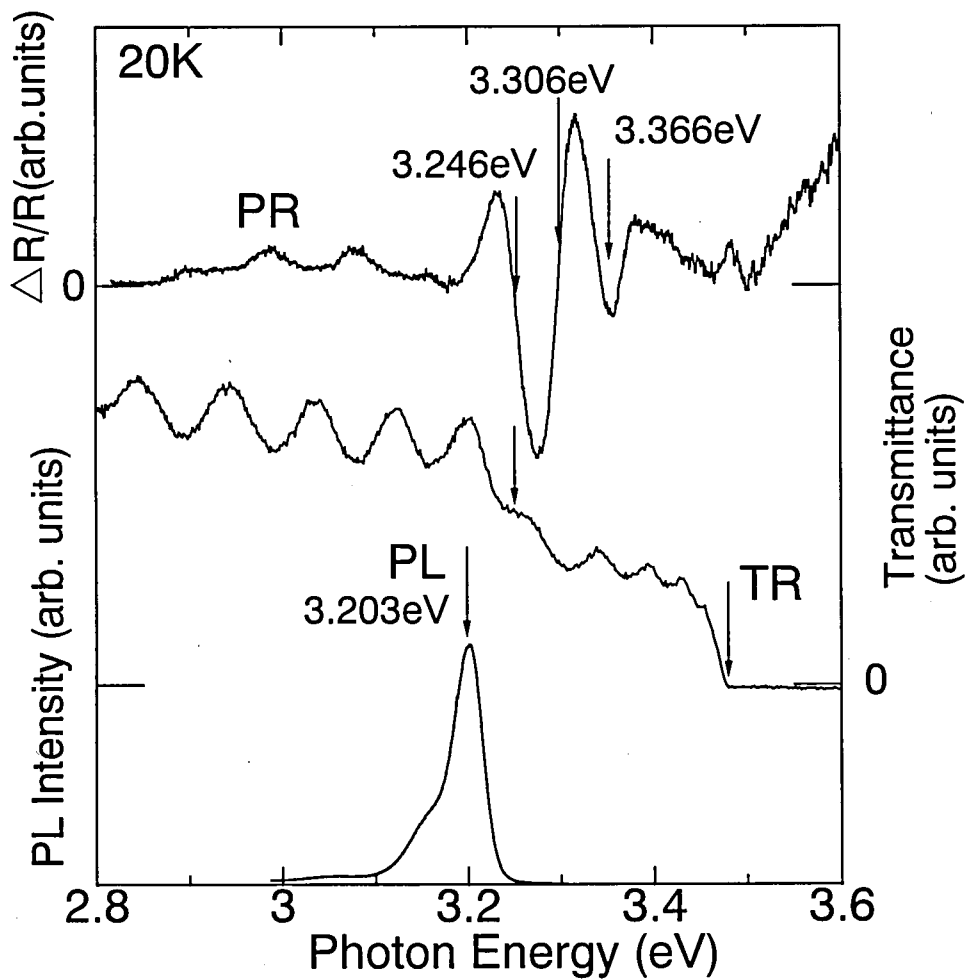


図 3.4 GaN バッファ層上に成長した InGaN エピタキシャル膜(膜厚 0.1 μ m)の 20K におけるフォトリフレクタンス、透過、および発光スペクトル

3.2.3 局在励起子と内部電界効果

GaN 系半導体を用いた光デバイスには、活性層には通常 InGaN の三元混が混晶が用いられる。前節で述べたように GaN と InN の大きな格子不整合のため

InGaN 膜においては、均一な混晶を得ることが難しい¹⁴。そのため局所的に In 組成が大きな領域ができる。そのような In 組成の大きな領域では、周りよりもポテンシャルが低いために生成された励起子がトラップされて局在化する。一方、InN と GaN の大きな格子不整合差は InGaN 膜に GaN 膜からの大きなひずみを生じさせる。六方晶半導体の C 面は非対称面であるためにひずみをうけるとピエゾ電界を生じる¹²。AlN や GaN には、無歪みの状態でも自発分極を生じる。また、実際の光デバイスではドーピングされたキャリアによって、built-in の電界も生じる。このような内部電界は、Franz-Keldysh 効果や Stark 効果として GaN 系半導体の光物性を支配する。これら 2 つのどちらのモデルを用いても InGaN 膜で観測される光学的性質を説明することができる。以下に、典型的な InGaN 膜の光学測定結果を示し、局在励起子および内部電界によるモデルを説明する。

3.2.4 発光と吸収のストークスシフトに対するモデル

図 3.4 に、InGaN 膜の 20K での PL、フォトリフレクタンス(PR)、透過スペクトルの例をしめす。吸収スペクトルから求まる InGaN 膜の吸収位置は 3.246eV であり、PL からの発光位置は 3.203eV である。このように InGaN 膜では、吸収と発光のエネルギーの間に大きなストークスシフトが一般によく観測されている。これに対して、局在励起子モデルでは図 3.5 のように説明できる。In 組成の大きな局在準位は空間的に体積が少ない。よって、局在準位での光吸収は非常に少ない。そのため光吸収は、In 組成の大きな領域ではなくその周りの領域で主に行われる。しかし、光励起によって生じたキャリアは速やかに局在準位にエネルギー緩和するために、発光は In 組成の大きなポテンシャルの小さなところでおこる。光吸収は非局在準位、光放出は局在準位で起こるためにその間のエネルギー差がストークスシフトとして観測されることになる。

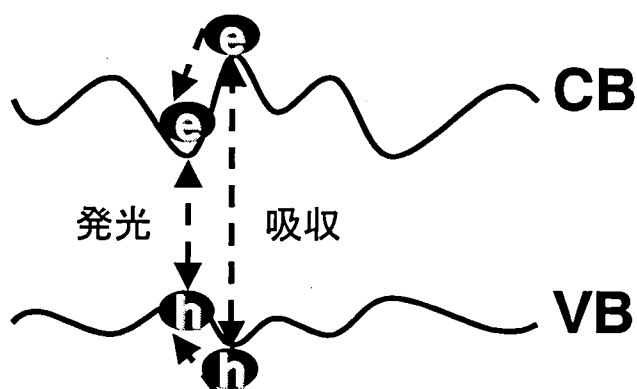


図 3.5 局在準位によるストークスシフトの説明

一方、内部電界が存在すると図 3.6 に示すように成長方向のバンドが曲がる。このようなバンドベンディングが存在すると、光励起された電子と正孔は、それぞれのポテンシャルが小さな領域に分離して閉じこめられることになる。このような空間的に分離した電子と正孔の波動関数の重なりは小さいために光学遷移確率が小さくなり、吸収はこの遷移ではほとんど観測されない。よって、光吸収は図 3.6 の実線で表されるような band-to-band の遷移でおこり、発光は電子と正孔が分離した点線で表されたような遷移で起こることになる。

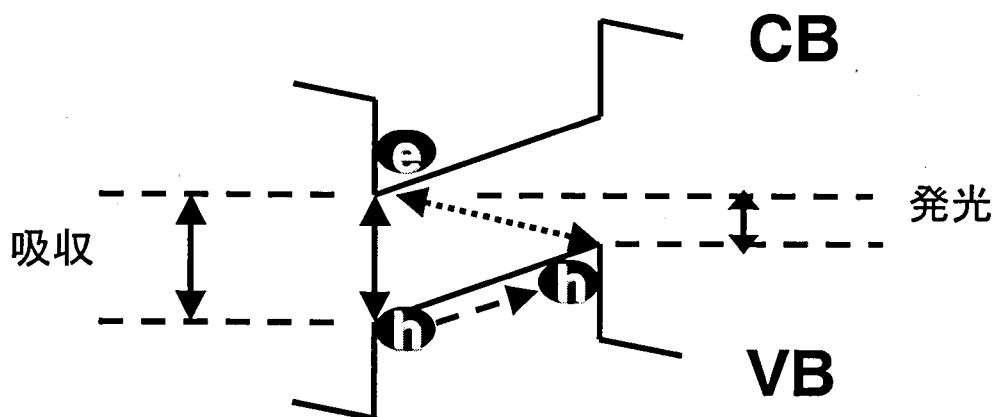


図 3.6 内部電界によるバンドベンディング

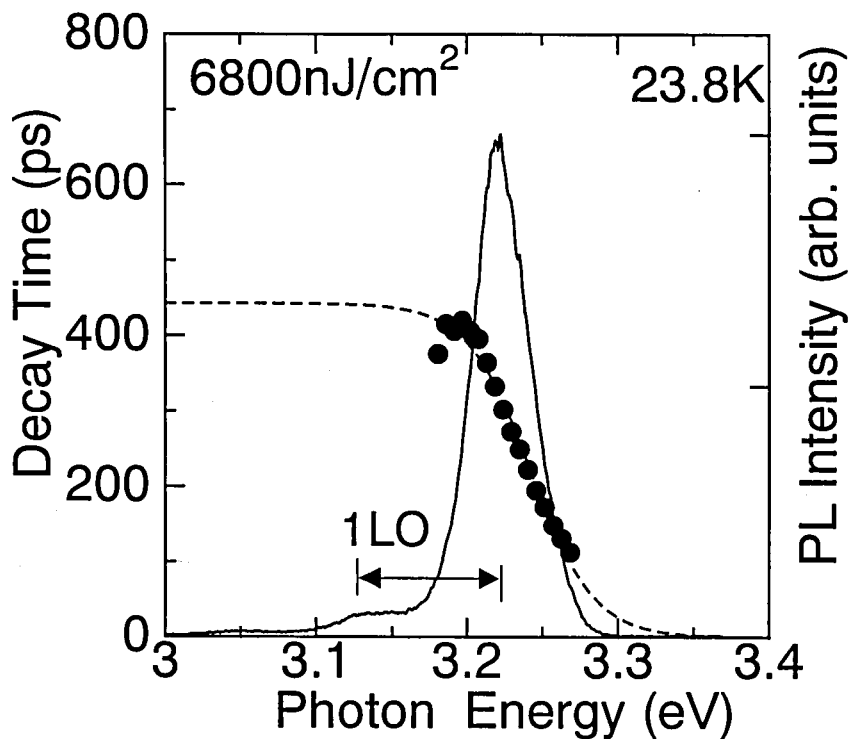


図 3.7 InGaN の発光寿命の発光エネルギー依存性の例

3.2.5 発光寿命の発光エネルギー依存性のモデル

InGaN 系半導体の発光寿命は、大きな発光エネルギー依存性を持つことが知られている。図 3.7 に示すように、InGaN 系半導体では、発光エネルギーが小さくなるほど、発光寿命が長くなることが報告されている。この現象に関しても局在励起子および内部電界の両方のモデルですることができ。

図 3.8(a) に示すようにポテンシャルの揺らぎが存在すると、図 3.8(b) に示すような裾準位を形成することになる。裾準位に存在する励起子の減衰寿命(τ)は、次式のように発光による減衰寿命(τ_r)とより低エネルギーな裾準位への遷移時間(τ_{tr})の 2 つの時間で表される。よって、高エネルギー側で観測される短い減衰寿命 τ は、発光寿命(τ_r)よりも遷移寿命(τ_{tr})の影響を大きく反映していると考えられる。

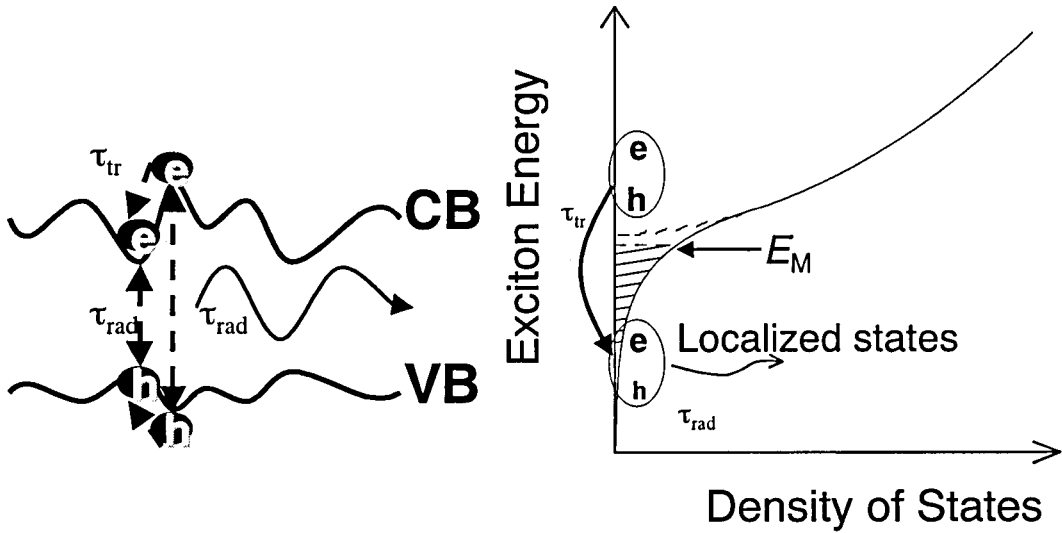


図 3.8 局在励起子による発光寿命の発光エネルギー依存性

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{tr}} \quad (3.1)$$

ここで、発光寿命(τ_r)をすべての裾準位で一定とし、裾準位が移動度端(E_{me})から、exponential の関数 $\exp(-E/E_0)$ で減衰するとする。 E_0 は、局在準位の深さを表すパラメータである。

このような仮定のもと励起子の発光および遷移に関する速度方程式を解くと、励起子の発光寿命のエネルギー依存性に関して次のような式が得られる¹⁵。

$$\tau = \frac{\tau_r}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{me}}{E_0}\right)} \quad (3.2)$$

この式を用いて、図 3.7 の発光寿命をフィッティングすると $\tau_r=442$ ps、 $E_{me}=3.242$ eV、 $E_0=21$ meV と求まり、最適なフィッティングが得られた。

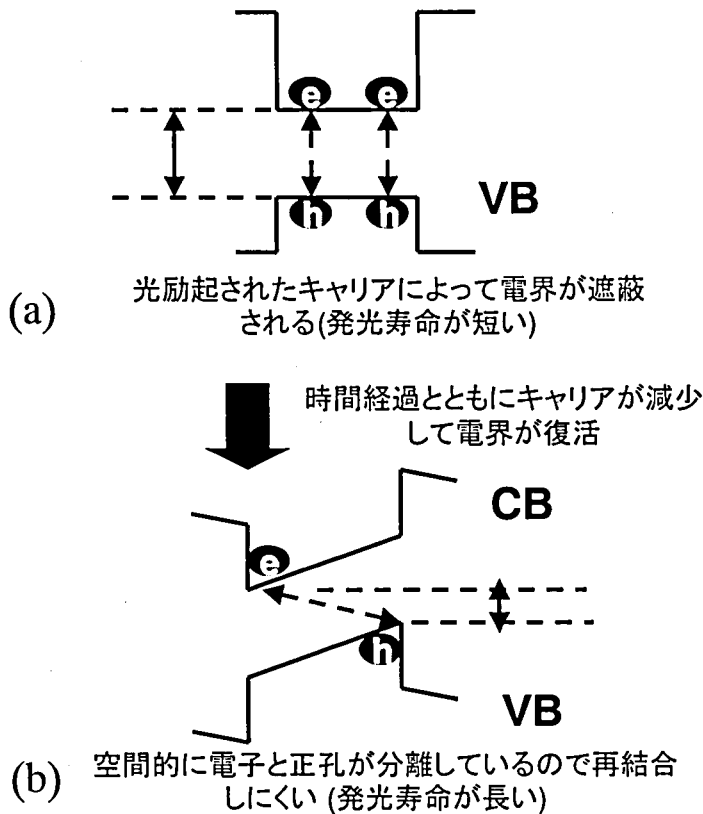


図 3.9 内部電界の遮蔽による発光寿命の変化

次に、内部電界の遮蔽による発光寿命の発光エネルギー依存性に関するモデルを説明する。前項で述べたように、内部電界が存在すると成長方向のバンドが曲がることになる。しかし、光励起によって多数のキャリアを励起すると、図 3.9-(a)に示すように内部電界が遮蔽されてバンドがフラットになる。この場合、通常の band-to-band の光学遷移が可能であるために発光寿命は短くなり、発光エネルギーが大きくなる。再結合により、光励起されたキャリアが減少してくると、内部電界を十分に遮蔽できるだけのキャリアが存在しなくなるために、再び電子と正孔が空間的に分離し始める。この場合、電子と正孔が空間的に分離して光学遷移確率は小さいために発光寿命は長くなり、バンドベンディングのために発光エネルギーは小さくなる。よって、内部電界の遮蔽によっても、発光寿命が低エネルギー側ほど短くなる現象が説明できる。

3.2.6 Pump&Probe 法による局在励起子と内部電界の評価

前項で述べたように通常の PL、TRPL、吸収測定では、局在励起子と内部電界の効果を分離して議論する事は難しい。Pump&Probe 法を用いると、局在励起子と内部電界は、全く異なった特性を示すために、試料の光物性がどちらに支配されているのかを調べる事ができる。そこで、次に Pump&Probe 方で得られる結果について模式的に説明する。

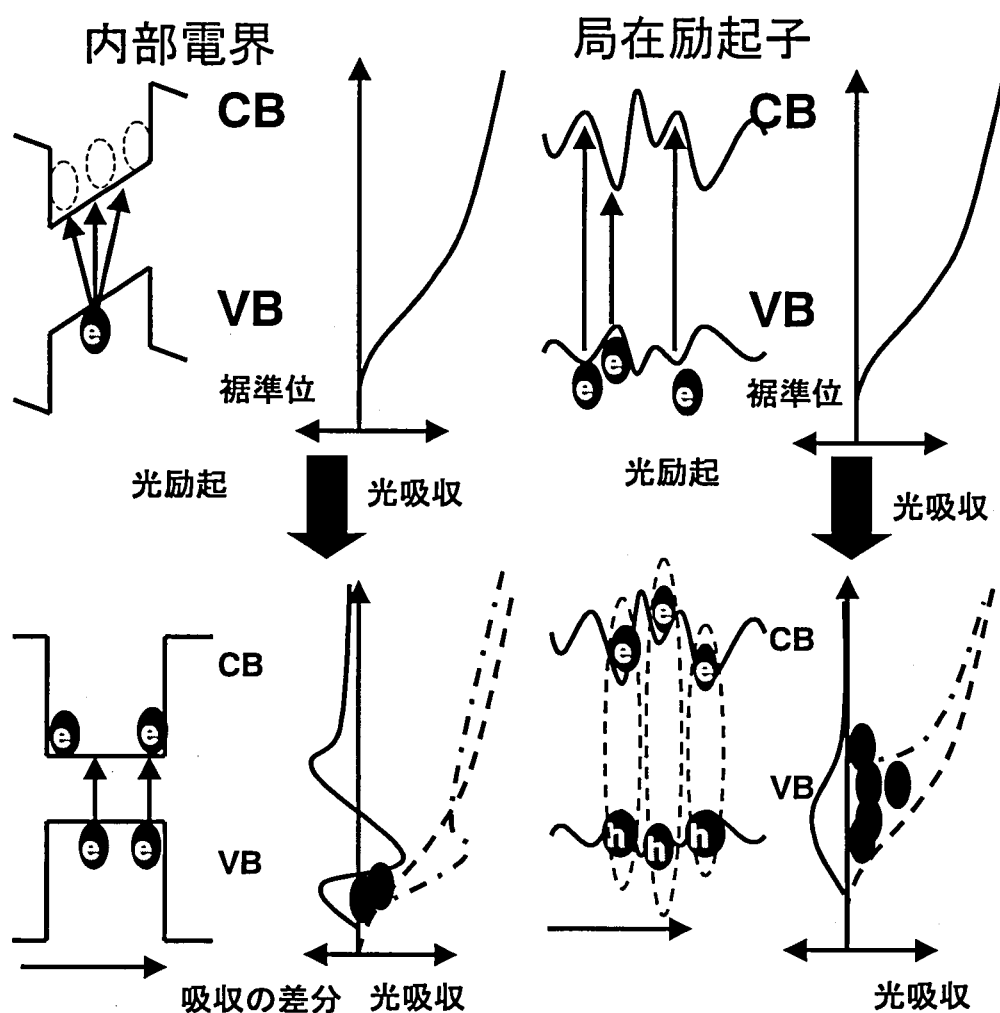


図 3.10 Pump&Probe 法を用いた局在励起子と内部電界の信号の模式図

通常の吸収測定では、局在励起子による裾準位や内部電界による Franz-Keldysh 効果および Strak 効果により吸収スペクトルが図 3.10 のように低エネルギー側に裾を引くことになる¹⁶。ここで、Pump 光により光励起されたキャリアが存在すると、局在励起子のモデルの場合、光励起されたキャリアにより局在準位が占有されてしまうために、全エネルギー領域で吸収が減少する(図 3.10 右下の一点鎖線)。一方、内部電界によるモデルでは、光励起されたキャリアが電界を遮蔽することにより、通常の band-to-band の遷移が可能になるために励起子吸収がエンハンスされる。そのため、励起子吸収位置付近の吸収が光励起により増加することになる(図 3.10 左下の一点鎖線)。よって、Pump&Probe 法を用いて、光励起により光吸収が減少すれば、内部電界の効果はほとんどなく、増加すれば内部電界の効果が大きいということになる。このように Pump&Probe 法は、光励起されたキャリアダイナミクスを知るためだけでなく、内部電界効果を知るためにも非常に有用な測定方法であるといえる。

3.3 白色 Pump&Probe 測定系と試料構造

3.3.1 白色 Pump&Probe 測定系

図 3.11 に白色 Pump&Probe の測定系を示す。Pump 光には、OPA の出力光を用いた。Probe 用の白色光には、再生増幅器の出力光の一部を重水のセルに照射することにより得た。Pump 光と Probe 光のパルス幅はそれぞれ 150 fs である。Pump 光と Probe 光の光学遅延は、レトリフレクタをステッピングモータで制御して調整した。ステッピングモータの最大分解能は 1 μm で、光学遅延としては最高 6.6 fs の分解能を得ることが出来る。この値は、レーザのパルス幅 150 fs に比べれば十分に小さいために、時間分解能はレーザのパルス幅 150 fs で決まっていることになる。試料上で均一な空間的にキャリアの情報を得るために、Probe 光は直径 100 μm 、Pump 光は直径 300 μm の大きさにして、光ポンピングされた領域が Probe 光の照射領域よりも十分に大きな条件で試料に照射した。

Pump 光の散乱光が、信号に混ざることとをさけるために、Pump 光と Probe 光の偏光面を直交させて、偏向子を用いて Probe 光に平行な偏光面をもつ光だけを検出した。

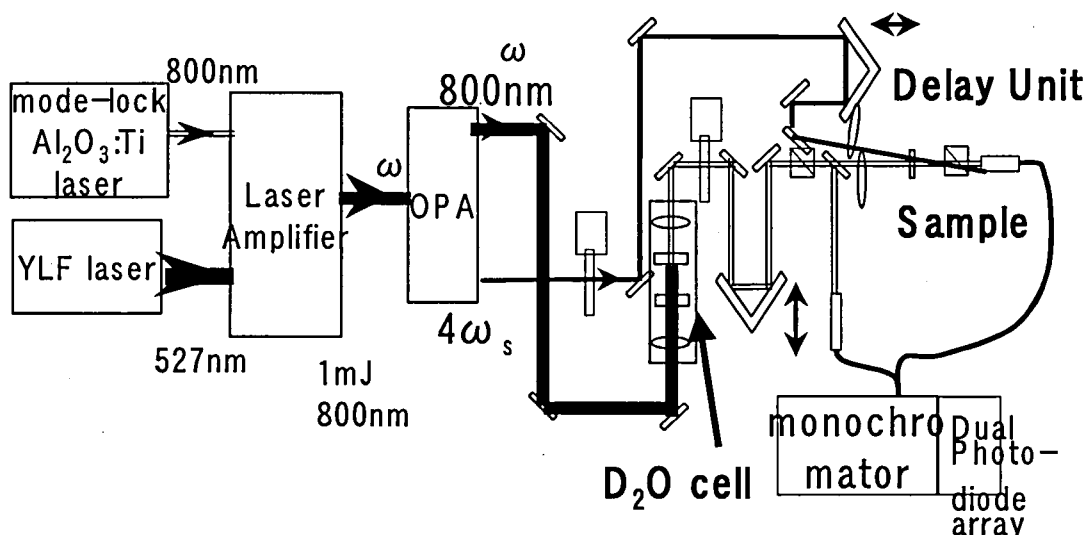


図 3.11 白色 Pump&Probe 測定系

3.3.2 差分吸収スペクトル(ΔOD)の定義

一般に、Pump&Probe 法による吸収スペクトルの変化は、差分吸収量(ΔOD)を用いて表される。 ΔOD は次式のように定義される。

$$\Delta OD = \log\left(\frac{T}{T + \Delta T}\right) = \Delta \alpha d \times 0.434 \quad (3.3)$$

ここで、 T 、 $T + \Delta T$ はそれぞれ Pump 光がないとき、ある時の透過スペクトルである。 $\Delta \alpha$ は、試料の吸収係数の変化、 d は、試料の厚さである。よって、 ΔOD が、負の時は吸収が減少、正の時は吸収が増加したことになる。表 3-3 に ΔOD の信号の正負と時間依存性を示す。ほとんどの信号の起源で ΔOD が負となる。 ΔOD が正となるのは、Optical Stark 効果(AC Stark 効果)と電界遮蔽効果と熱の効果だけである。これらの信号の時間スケールは表 3-3 に示すように全く異なるので容易に分離することができる。

表 3-3 Pump&Probe 法で得られる信号の時間依存性と起源

$$\Delta OD = \log \frac{T}{T + \Delta T} = \Delta \alpha d \times 0.434$$

•0ps～2 ps	Optical Stark effect ($\Delta OD > 0$ or < 0) Non-thermal distribution of carriers ($\Delta OD < 0$) Energy relaxation ($\Delta OD < 0$)
•1ps～10ps	Optical gain ($\Delta OD < 0$)
•1ps～ ns	Band filling and decrease of carriers($\Delta OD < 0$) <u>Screening of the internal electric field</u> <u>($\Delta OD > 0$ or < 0)</u>
•100ps～ μ s	Thermal effect ($\Delta OD > 0$ or < 0)

3.3.3 GaN における Pump&Probe 測定の実状

白色 Pump&Probe は、光励起されたキャリアダイナミクスを知るための非常に有用な測定である。GaN における白色 Pump&Probe 測定に関しては、主に超高速なダイナミクスに着目した報告が既になされている。Hess らによって、光励起されたキャリアは、数百 fs の時間範囲で、励起エネルギーよりも LO フォノンのエネルギー(92 meV)だけ高エネルギー側に散乱されることが報告されている¹⁷。Choi らによって、1ps の時間スケールでの光励起されたキャリアの超高速な緩和過程と非熱平衡なキャリアの分布が観測されている¹⁸。さらに、同グループらによって、バンドギャップ以下のエネルギーで光励起した場合の、超高速な吸収スペクトルのレッドシフトが観測され、AC Stark 効果として理論的な解析が行われている¹⁹。

Pump&Probe 法を用いた内部電界の評価としては、Shikanai ら²⁰によって、単色の Pump&Probe 法を用いて、GaN 量子井戸構造における内部電界が関与した Pump&Probe 減衰信号が報告されている。しかし、単色の Pump&Probe であるために過渡吸収スペクトルの時間的な変化が観測されていない。

本章では、白色 Pump&Probe 法を GaN 薄膜に適用することにより、まず局在励起子効果がない系での内部電界の評価を行い、Pump&Probe 法の有用性を示す。さらに、GaN 薄膜における内部電界の遮蔽ダイナミクスおよび不純物ドーピング依存性等を評価し、GaN 系半導体の内部電界効果に対する基礎的知見をあたえることを目的としている。

3.3.4 試料構造

試料は、GaN 膜に対する透過測定が可能であるように、サファイア基板上に $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ バッファ層を $1\ \mu\text{m}$ 成長し、その上に $0.15\ \mu\text{m}$ の GaN 膜を成長した。 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層は、アンドープの条件で、GaN 層は、それぞれ室温におけるキャリア密度が、(a)アンドープ、(b) $1\times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 、(c) $1\times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 、(d) $>5\times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ の n 型半導体になるように Si をドーピングした。

3.4 アンドープ GaN 薄膜の内部電界遮蔽の評価

まず、本節ではアンドープの GaN 薄膜に対して、内部電界の遮蔽ダイナミクスに関して評価を行う。

3.4.1 発光および吸収スペクトル

図 3.12 に 10 K での He-Cd レーザ励起の PL と反射、吸収スペクトルを示す。PL のピークエネルギーは $3.504\ \text{eV}$ で、半値幅は 22meV と求まる。この試料の PL の半値幅は、サファイア基板上の数ミクロン以上の厚みをもつ GaN (数 meV) に比べてかなり大きい。本研究で用いた GaN 膜は $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 上に成長にしたために、大きな歪みを受けている。そのため歪みによる PL の半値幅のブロードニングとともに、結晶性の劣化によるブロードニングも含まれていると考えられる。吸収スペクトルから、励起子吸収が $3.521\ \text{eV}$ に観測された。無歪み六方晶 GaN の励起子吸収の位置が、 $3.478\ \text{eV}$ であることから約 $43\ \text{meV}$ ブルーシフトしていることになる²¹。X 線回折により GaN 膜の格子定数を求めたところ、 $5.194\ \text{\AA}$ で

あることがわかった。無歪みの GaN の格子定数は 5.185 \AA であることから²²、GaN 膜は面内方向に大きな 2 軸性圧縮歪みを受けている。C 軸方向の歪みの量 ϵ_{zz} は、C 軸方向の格子定数差から 0.17% とわかる。GaN における A 励起子と B 励起子の歪みによる変形ポテンシャルは、次式で表される^{23,24}。

$$E_{xA} = 3.478 + 15.4\epsilon_{zz} \text{ eV} \quad (3.4)$$

$$E_{xB} = 3.484 + 15.4\epsilon_{zz} \times 1.24 \text{ eV} \quad (3.5)$$

したがって、計算から A 励起子のエネルギー位置は 3.504 eV と 3.517 eV と求まる。よって、吸収測定によって観測された励起子吸収は B 励起子のものであることがわかる。GaN 膜においては、スピン軌道相互作用のエネルギーが低いことから、面内方向に電界成分を持つ光に対する A 励起子と B 励起子の振動子強度は 1:1 であることが知られている。本研究で用いた試料においては、AlGaN 層からの大きな歪みを持つために、内部電界や試料の品質の劣化等により吸収スペクトルが低エネルギー側にかなりの裾をもっている。よって、A 励起子と B 励起子の振動子強度は同じであるが、このような裾吸収の成分が加算されるために B 励起子の遷移がメインの吸収になって観測される。さらに、吸収スペクトルがブロードなために A 励起子と B 励起子を分離して観測できていない。3.510 eV 付近にある吸収スペクトルの肩の部分がおそらく A 励起子による吸収であると思われる。実際 $0.38 \mu\text{m}$ の厚みを持つ GaN 膜において、A 励起子と B 励起子の励起子吸収が明確に観測されており、B 励起子の方がメインの吸収になることが報告されている¹⁸。

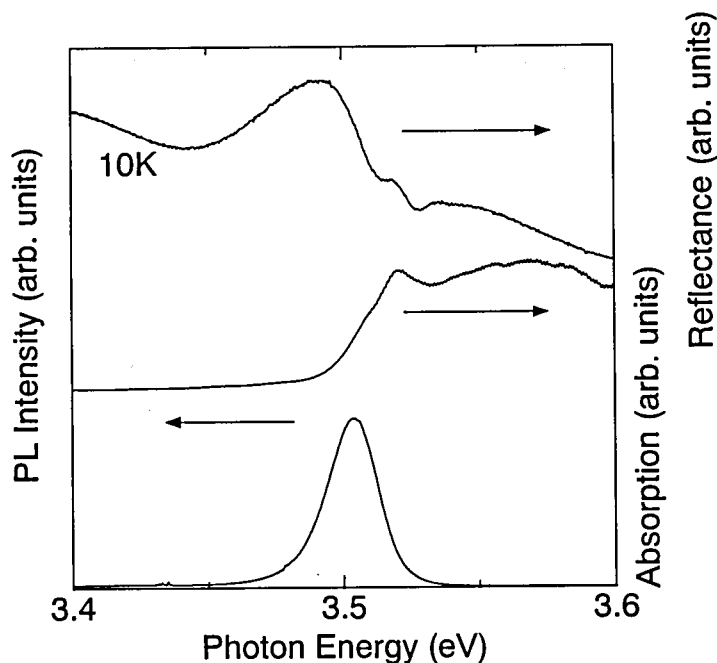


図 3.12 アンドープ GaN 薄膜の発光および吸収スペクトル

3.4.2 過渡吸収スペクトル

図 3.13 にアンドープの GaN 薄膜における 10 K での過渡吸収スペクトルを示す。励起エネルギーは、3.646 eV で、励起エネルギー密度は、1.2 mJ/cm² である。この条件での励起直後のキャリア密度は、 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられる。励起直後、すべてのエネルギー領域で、吸収飽和による吸収の減少が観測される。励起子吸収は、キャリア密度が Mott 転移密度 ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を超えている²⁵ ためにみられない。キャリア密度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内での TRPL により測定した発光寿命は、6-7 ps である。発光寿命が 6 ps (7 ps) であると仮定すると光励起後 30 ps でのキャリア密度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) と見積もられる。よって、励起後 30 ps での過渡吸収スペクトルに、励起子吸収のスペクトルがみられるのは妥当であると考えられる。その後、励起子吸収は低エネルギー側に移動し

ながら、より大きくなっていくスペクトルが観測される。励起後、20ps から 200ps までの励起子吸収位置付近の過渡吸収スペクトルは、光励起前の吸収スペクトルよりも大きくなっている。励起後、200ps でのキャリア密度は、 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下のキャリア密度での発光寿命が約 14 ps であることから、約 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ であることがわかる。吸収の増加は、前節で述べたように光励起キャリアによって内部電界が遮蔽されて、Franz-Keldysh 効果や Strak 効果がうち消され励起子吸収が回復したためであると考えられる。圧電電界による内部電界は、歪み量 ϵ_{zz} と弾性定数と圧電係数から求めることができる。しかし、GaN および InGaN における圧電係数は様々な値が、報告されている。そのため、本試料における圧電電界の大きさは 0.15 MV/cm から 0.45MV/cm の間にあると考えられる^{4,12,13}。そして、光励起によって生じたキャリアは、この内部電界を遮蔽するのに十分な大きさであることが Pump&Probe 測定によってわかった。

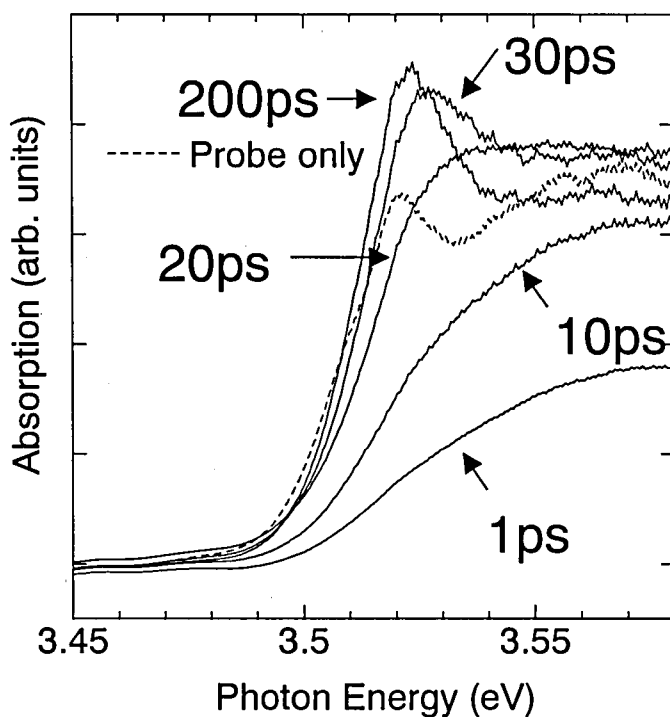


図 3.13 GaN 薄膜の過渡吸収スペクトル

3.4.3 バンドギャップ以上のエネルギーでの光励起時の差分吸収スペクトル

図 3.13 に示した過渡吸収スペクトルの結果を式(3.3)に従って差分吸収スペクトルに計算しなおしたのが、図 3.14(a)である。光励起後、20 ps で 3.51 eV から 3.55 eV の範囲で ΔOD が正、つまり吸収の増加がみられる。(i)3.553 eV、(ii)3.530 eV、(iii)3.507 eV の 3 点での ΔOD スペクトルの減衰曲線を示したのが図 3.14(b)である。 ΔOD スペクトルには、バンドフィリング、Mott 転移、内部電界の遮蔽など様々な効果が影響するために減衰曲線は単純な exponential 関数では描けないことがわかる。励起後、20ps 以内では、 ΔOD の信号は、すべてのエネルギー位置で負であるが、励起後 20ps 以降、3.530eV の信号は正に変わる様子が観測される。一方、3.553 eV と 3.507eV のエネルギー位置では全時間領域で ΔOD の信号は負のままである。励起後、40ps から 200ps まで、3.523eV で観測される ΔOD が正の信号は一定のままである。励起後 200ps で、キャリア密度は $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であることが発光寿命から求まっている。0.15 MV/cm から 0.45 MV/cm の大きさの内部電界の遮蔽を考えた場合、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度は小さすぎる。よって、内部電界の遮蔽には TRPL 測定によっては検出できない、非常に長い再結合寿命をもった深い準位にトラップされたキャリアが関与していることが考えられる。PL 測定により得られた深い準位からの発光は非常に弱いことから、このような深い準位にトラップされたキャリアは非輻射再結合過程で減少していつていると予測できる。しかし、このような深い準位の詳細な起源は今のところわかっていない。

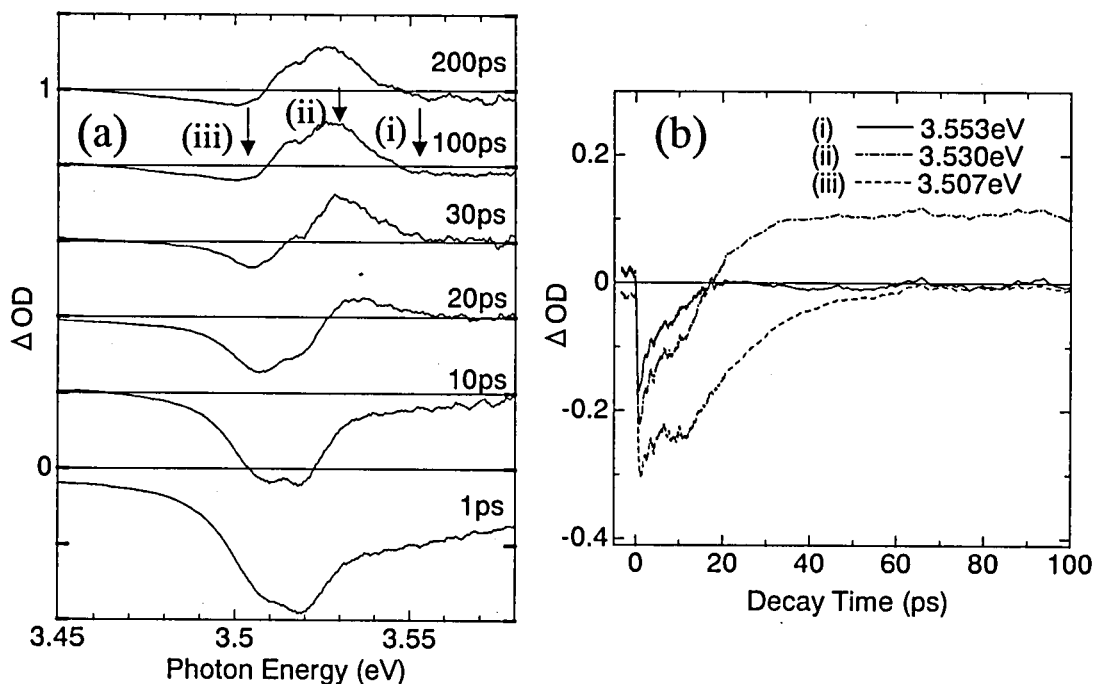


図 3.14 バンドギャップ以上のエネルギーで励起時の差分吸収スペクトル

(a) ΔOD スペクトル の時間変化 (b) (i) 3.553eV (ii) 3.530eV (iii) 3.507eV でモニターした ΔOD の時間減衰スペクトル

3.4.4 バンドギャップ以下のエネルギーでの光励起時の差分吸収スペクトル

前節に述べたように、内部電界の遮蔽には自由なキャリアだけでなく、深い準位にトラップされたキャリアが関与している可能性が大きい。そこで、本節では、バンドギャップ以下のエネルギー(3.443 eV)で光励起することにより自由なキャリアの生成が起きない条件での Pump&Probe 測定を行い、差分吸収スペクトルを観測した。

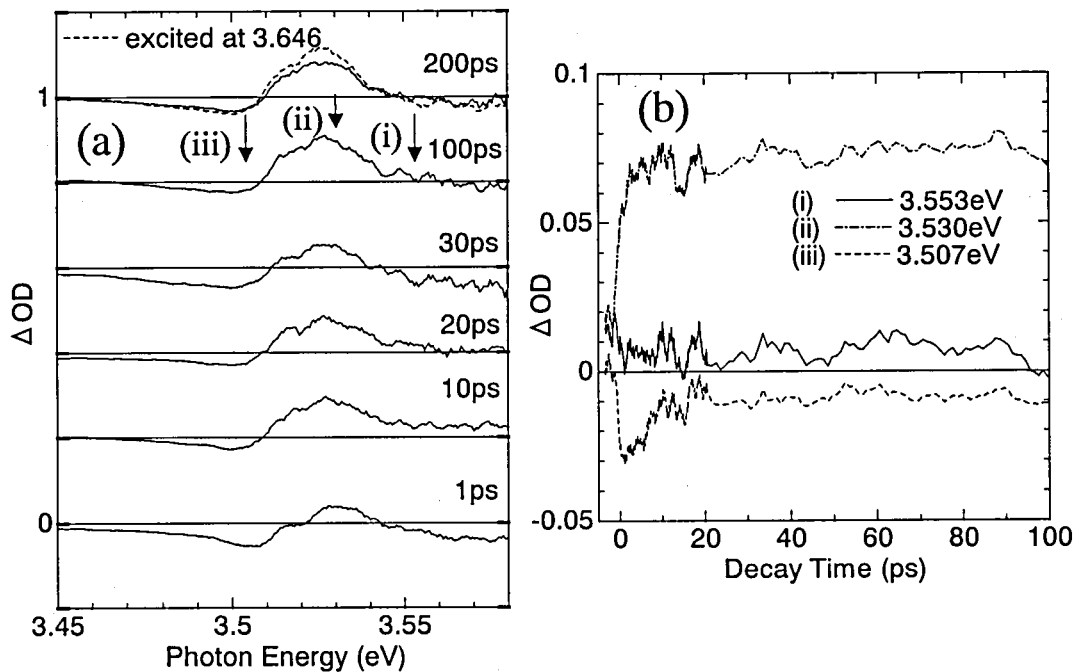


図 3.15 バンドギャップ以下のエネルギーで励起時の差分吸収スペクトル
(a) ΔOD スペクトル の時間変化 (b) (i) 3.553eV (ii) 3.530eV (iii) 3.507eV でモニターした ΔOD の時間減衰スペクトル

バンドギャップ以下のエネルギーで励起した場合の差分吸収スペクトルの時間変化を図 3.15 に示す。図からわかるように 0 ps から 200 ps の間での ΔOD スペクトルは、ほぼ同一である。比較のために、バンドギャップ以上の励起時の 200 ps での差分吸収スペクトルを波線で示す。バンドギャップ以下のエネルギーで励起した場合の光誘起吸収は、バンドギャップ以上のエネルギーで励起した場合の約 67% となる。バンドギャップ以下のエネルギーで励起した場合の光誘起吸収の原因としては、AC Stark 効果がよく知られている。GaN における AC Stark 効果は、数 ps 以下の超高速の現象であることが報告されている¹⁹。本研究で観測された光誘起吸収は少なくとも数 ns 以上の寿命を持つことから、AC Stark 効果の可能性は除去できる。よって、バンドギャップ以上のエネルギーで励起した場合と同様、光励起によって生成したキャリアによって内部電界が遮蔽されたため

に吸収の増加が起こったものであると考えられる。バンドギャップ以下の裾吸収の原因として Franz-Keldysh 効果を考えた場合、励起子効果を無視すると、吸収係数は次式で表される¹⁶。

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega|d_{cv}|^2}{n_b c} \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{4/3} (eE_0)^{1/3} [-\varepsilon'(\text{Ai}(\varepsilon'))^2 + (\text{Ai}'(\varepsilon'))^2] \quad (3.6)$$

ここで、

$$\varepsilon' = \left(\frac{2m_r}{\hbar^2} \right) \left(\frac{1}{eE_0} \right)^{2/3} (E_g - \hbar\omega) \quad (3.7)$$

である。また、 d_{cv} は、伝導帯と価電子帯のダイポールモーメント、 m_r は、電子正孔ペアの換算有効質量、 n_b は GaN の屈折率、 E_0 は印可電界、 c は光速、 E_g は GaN のバンドギャップ、 ω は入射光の角周波数である。 $\text{Ai}(x)$ は、次式で表されるエアリ関数である。

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty ds \cos\left(\frac{s^3}{3} + sx\right) \quad (3.8)$$

$$\text{Ai}' = \frac{d \text{Ai}(x)}{dx} \quad (3.9)$$

上式を用いることにより、0.15 MV/cm (0.45 MV/cm) の内部電界の大きさでの 3.443eV での吸収量は、3.646eV の約 0.1 % (0.6 %) と求まる。したがって、光励起によって生じたキャリアは、約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) と求まる。これらのキャリアが試料の GaN/AlGaIn 界面と空気/GaN 界面の両方に完全に分離して平行平板コンデンサとして働いた時に生じる電界の大きさは、0.25 MV/cm (2.0 MV/cm) と求まる。このようにによって生じた電界は常にピエゾ電界をうち消す方向に働く。得られた電界強度は、ピエゾ電界よりも十分に大きいために、内部電界は十分に遮られるものと考えられる。GaN 中の深い準位は成長方向に分散しているために、電界の強度を大きく見積もりすぎている可能性はある。しかし、実験結果との比較から、 10^{17} cm^{-3} 台のキャリアが深い準位にトラップされることにより内部電界の遮蔽が起こることがわかった。また、その寿命は、得られた減衰信号の S/N 比から少なくとも 10 ns 以上の長さがあることがわかった。

3.4.5 室温における励起子吸収と内部電界効果

次に、室温における励起子吸収と内部電界の関係を調べるために、室温における過渡吸収スペクトルを測定した。励起光の波長および強度は、低温におけるバンドギャップ以上のエネルギーで励起した場合と同じで、励起エネルギーは、 3.646 eV で、励起エネルギー密度は、 1.2 mJ/cm^2 である。図 3.16 にその結果を示す。図中、点線で示したのが、白色光だけを試料に当てた通常吸収スペクトルである。低温の場合と異なり室温においては、吸収スペクトルがブロードになるために Probe 光だけを当てた場合、励起子吸収の明確なピークは確認できない。

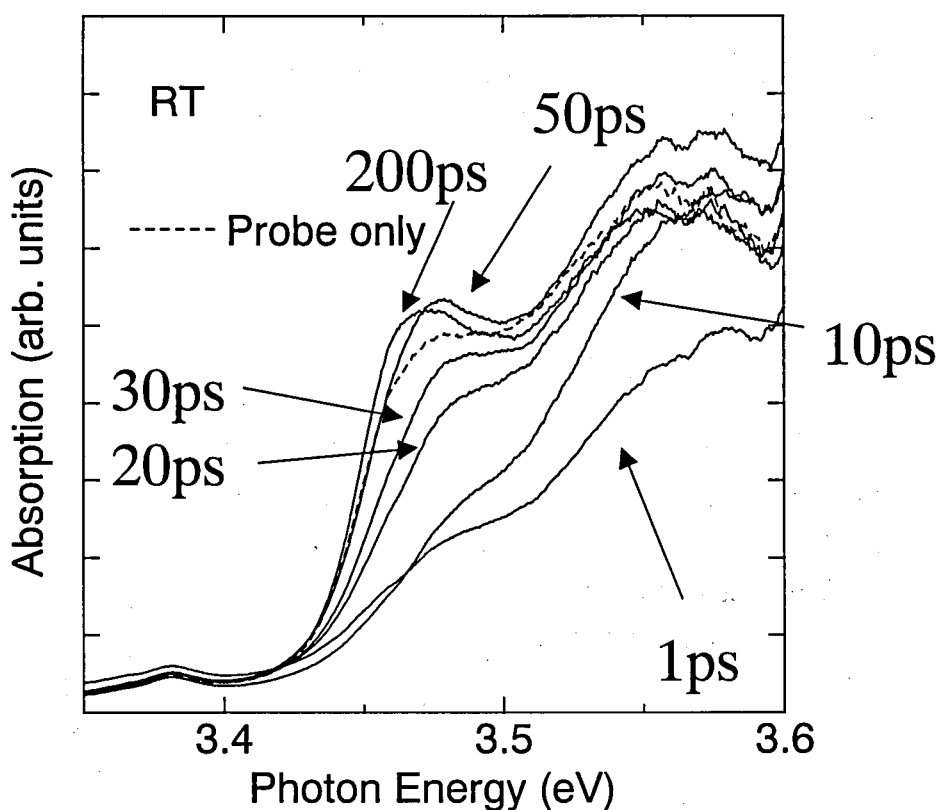


図 3.16 室温における過渡吸収スペクトル

光励起後、1ps~30ps では、吸収飽和により吸収スペクトルの減少が確認できる。しかし、励起後 50ps 以上になると、低温の時と同様に吸収の増加が観測できた。さらに、励起後、200ps では、励起子吸収と思われる吸収のピークも確認できた。低温の場合、励起後、20ps 程度で吸収の増加の信号が得られたが、室温においては励起後、50ps の時間がかかっている。差分吸収の時間変化を見るために、図 3.17 に差分吸収スペクトルとその時間変化を示す。図から明らかなように励起後約 40ps で 3.47eV のエネルギー位置の ΔOD が正の符号に変わり、その後、約 54ps、59ps で 3.46eV、3.45eV で正の符号にそれぞれ変わっている。低温では ΔOD は励起後、約 20ps で正の符号に変わったので、室温では低温の倍の時間がかかっていることになる。

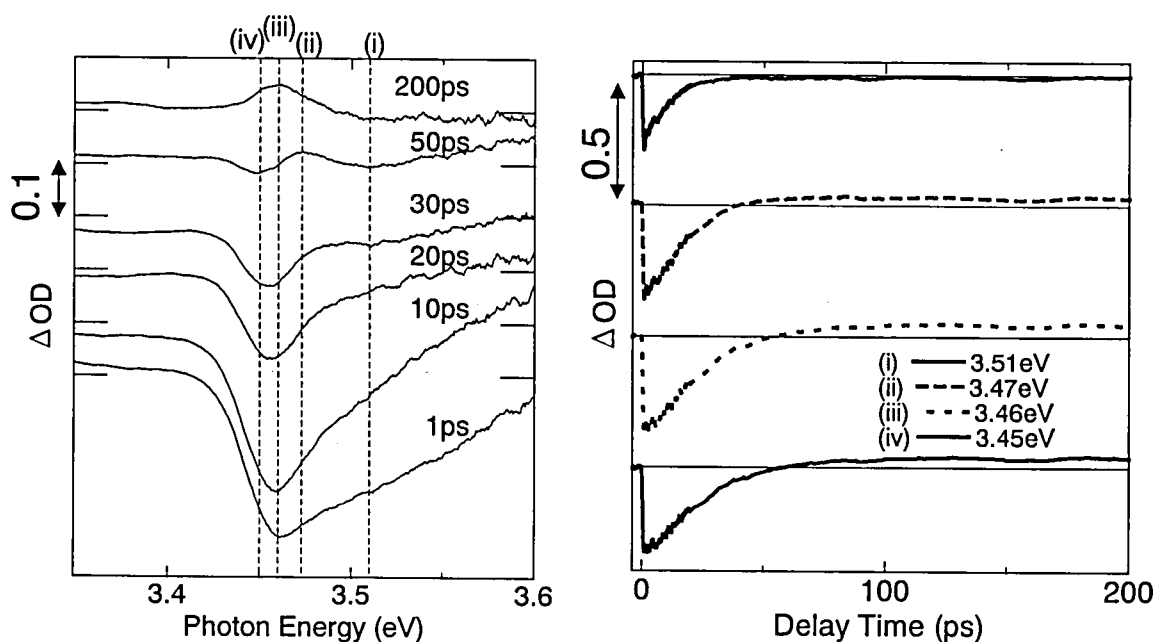


図 3.17 室温における差分吸収スペクトル

(a) ΔOD スペクトル の時間変化 (b) (i) 3.553eV (ii) 3.530eV (iii) 3.507eV でモニターした ΔOD の時間減衰スペクトル

この主な原因としては、キャリアの減少速度が室温よりも低温が遅い可能性が挙げられる。これは、低温での強励起下での 10ps 以下の非常に速い減衰寿命は、非発光再結合によるものだけでなく、励起子の多体効果や誘導放出などが寄与している可能性が大きい。しかし、室温においてはこのような多体効果や誘導放出に必要なキャリア密度は低温よりも大きいためキャリアの減少が妨げられていると考えられる。もう一つの可能性は、室温にしたことにより GaN 膜中の不純物準位が活性化し実効的に GaN 膜中のキャリア密度が上昇しているためであると考えられる。しかし、光励起したキャリアにより吸収の増加が見られることから、結晶欠陥等に起因する不純物のキャリア密度は多くても 10^{17}cm^{-3} 程度の大きさであると考えられる。

ΔOD の信号が、一旦、正になった後は低温の場合と同様に、200ps 間で信号強度はほぼ一定となった。よって、室温における内部電界の遮蔽にも深い準位にトラップされたキャリアが関与していると考えられる。光励起によって生じたキャリアは、数十 ps 程度の時間で、深い準位にトラップされた後、非常に長い寿命を持った非発光再結合過程(10ns 以上)で減少していくと考えられる。

以上のように、強い歪みを受けたノンドープの GaN 膜においては、低温、室温ともに内部電界に起因する Franz-Keldysh 効果や Stark 効果による励起子吸収の減少が確認できた。また、このような励起子吸収の減少は、光励起してキャリアを注入し内部電界を遮蔽することにより、回復させることができた。そのときの励起子吸収の増加の減衰寿命は低温および室温においても 10ns 以上の寿命を持つことがわかった。

3.5 キャリアドーピングによる内部電界の遮蔽

本節では、前節で調べた内部電界の遮蔽に必要なキャリア密度(10^{17} cm⁻³ 台)に関して、不純物である Si をドーピングすることにより、検討を行った。

3.5.1 低温での内部電界の遮蔽

図 3.18 に GaN 層のキャリア密度が(b) 1×10^{17} cm⁻³、(c) 1×10^{18} cm⁻³、(d) $> 5 \times 10^{18}$ cm⁻³の試料に関しての、Pump&Probe 法を用いた Δ OD スペクトルの測定結果を示す。試料(b)のキャリア密度 1×10^{17} cm⁻³ の場合のみ Δ OD が正となる信号が得られた。よって、キャリア密度 1×10^{17} cm⁻³ の場合、完全には内部電界が遮蔽されていないことを示唆している。しかし、この場合の、キャリア密度は室温における値であり、低温における正確なキャリア密度は見積もれていないために、どの程度のドーピング量が内部電界の遮蔽に有効であるかは室温における Pump&Probe 測定が必要となる。また、 10^{18} cm⁻³ 以上の場合、図 3.19 にしめすように吸収スペクトルにおいても励起子吸収が見られない。これはドーピングされたキャリアによるスクリーニングが起きて励起子の生成を妨げているためであると考えられる。しかし、低温におけるキャリア密度が励起子生成を妨げるほど大きいというのは考えにくいので、Si をドーピングすることによって結晶性の劣化が起きた等の原因が考えられる。よって、今回の測定だけでは、内部電界の 10^{18} cm⁻³ 以上のドーピング量で内部電界が完全に遮蔽されているということは言いきれず、ドーパントやドーピング量を変える等の今後さらなる検討が必要である。

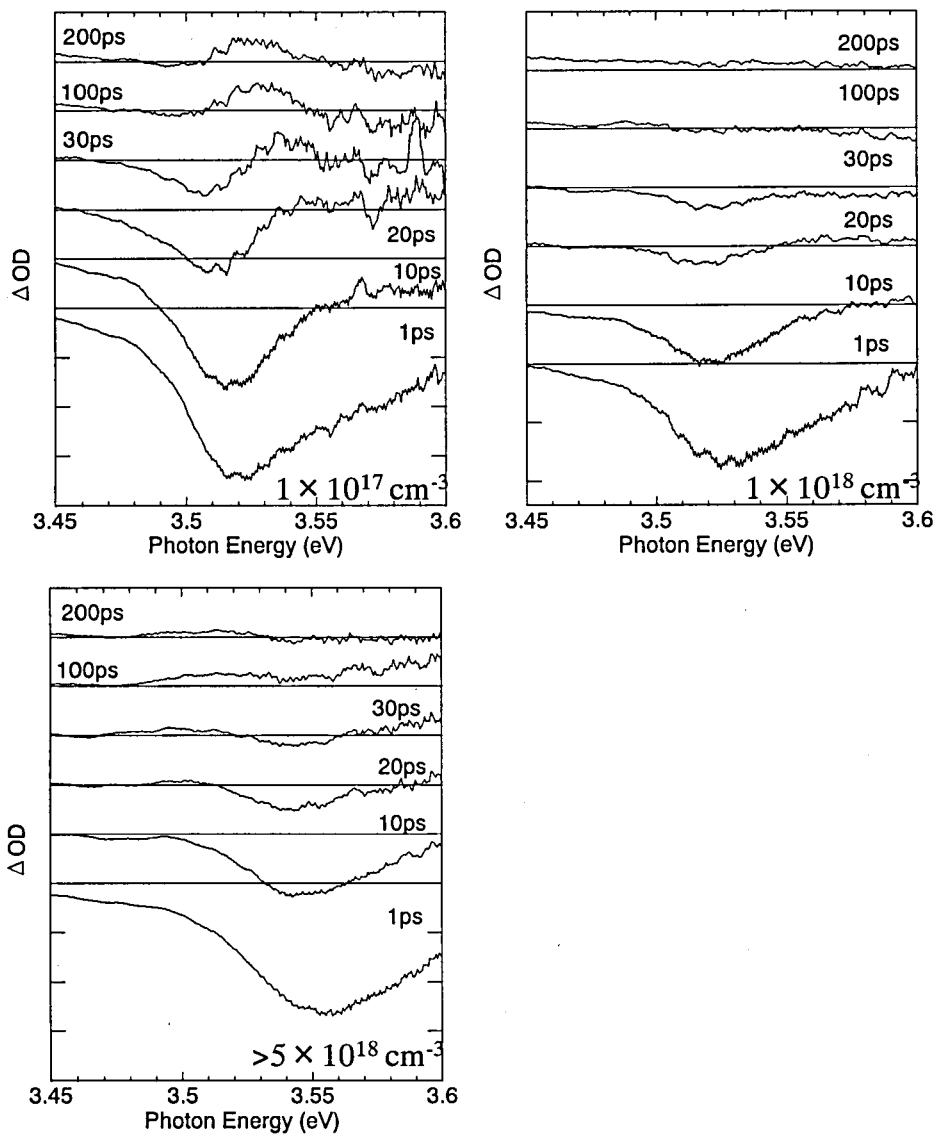


図 3.18 10 K での差分吸収スペクトルのドーピング量依存性

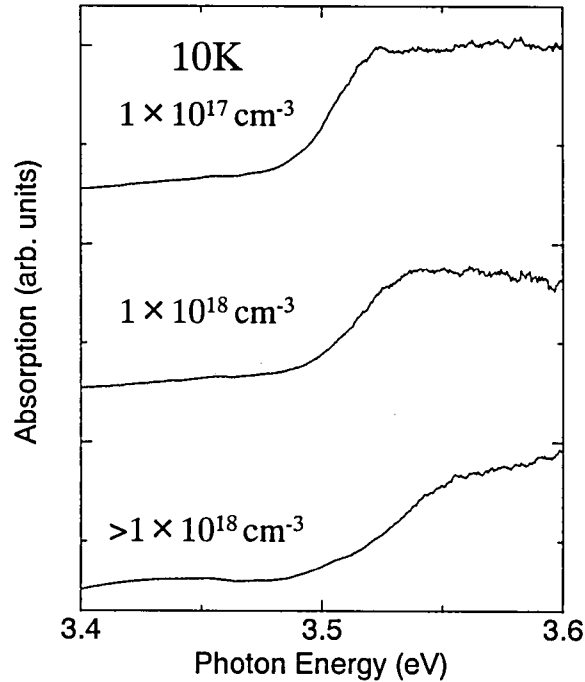


図 3.19 10K での吸収スペクトルのドーピング量依存性

3.5.2 室温での内部電界の遮蔽

次に室温における ΔOD スペクトルのドーピング量依存性を調べた。低温における ΔOD スペクトルと同様に、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の場合のみ、 ΔOD スペクトルが正となる信号が得られた。このことから、少なくとも 10^{17} cm^{-3} のキャリア密度では内部電界は完全には遮蔽されていないことを示唆している。このことは、前節でバンドギャップ以下の励起で注入したキャリア密度が 10^{17} cm^{-3} 台の時に、バンドギャップ以上の励起で得られた場合の ΔOD が正の信号の強度に比べて約 67%と小さくなっていたこととも一致する。また、室温においても 10^{18} cm^{-3} 以上のキャリア密度で、 ΔOD が正となる信号が得られなかったことから、内部電界が十分に遮蔽されているか、ドーピングされたキャリアによるスクリーニングにより励起子の生成が妨げられているかであると考えられる。前述したように、ドーピング

量を 10^{17}cm^{-3} 台で細かく変えることや、ドーパントを変えて p 型半導体について検討するなど、今後さらなる研究が必要である。

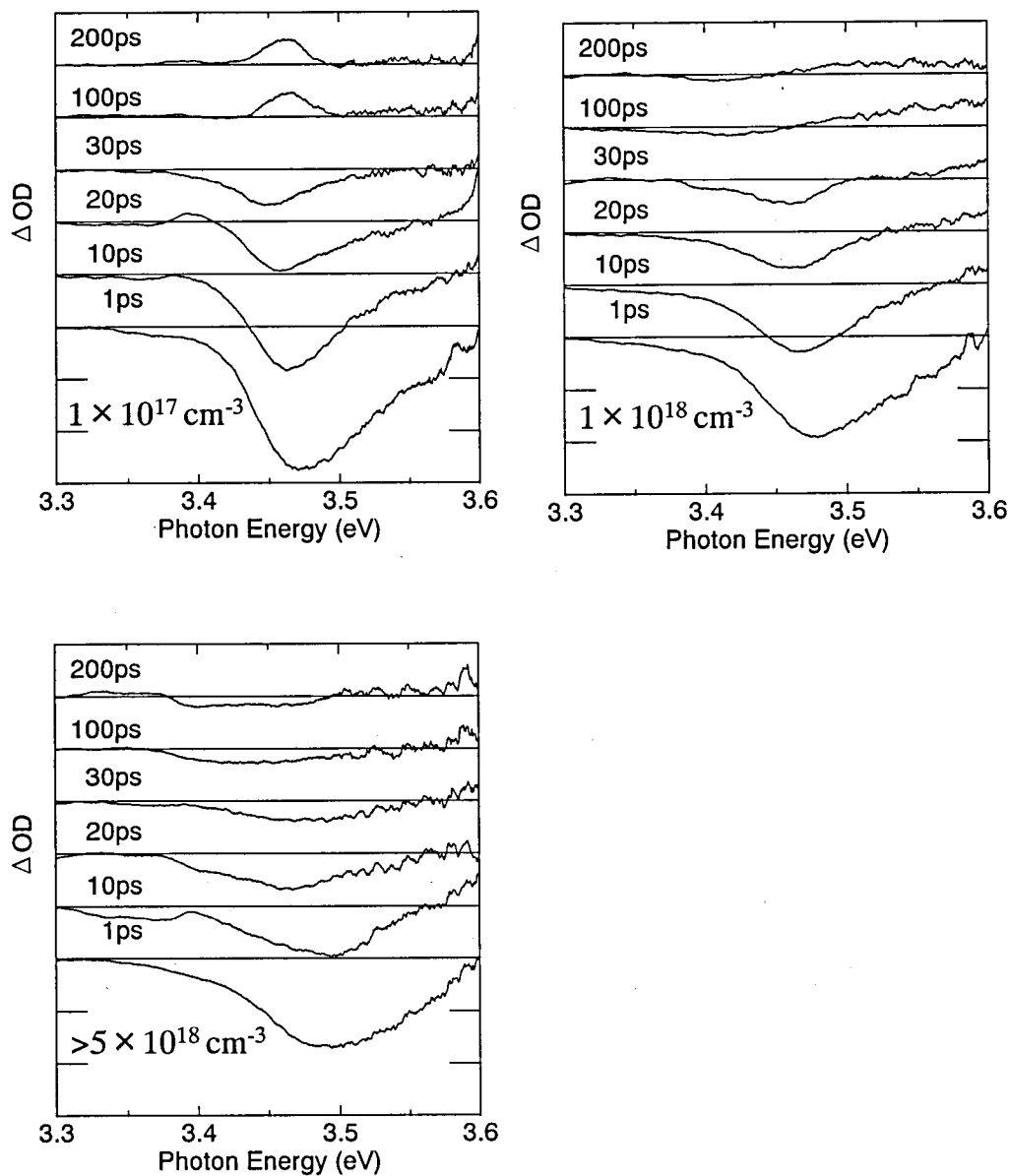


図 3.20 室温での差分吸収スペクトルのドーピング量依存性

3.6 まとめ

本章では、まず、アンドープの GaN 膜に対して低温でバンドギャップ以上、以下のエネルギーで Pump&Probe 測定を行うことにより内部電界の評価を行った。バンドギャップ以上のエネルギーでの励起時には、まず、吸収飽和が観測されたあと、内部電界の遮蔽による吸収の増加が観測された。励起子吸収の回復から Mott 転移密度が約 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であることがわかった。内部電界の遮蔽による ΔOD が正となる信号の減衰寿命は少なくとも 10ns 以上あり、深い準位にトラップされたキャリアが内部電界の遮蔽に寄与している可能性を示唆した。さらに、バンドギャップ以下のエネルギーでの励起により内部電界の遮蔽に深い準位がトラップされたキャリアが内部電界の遮蔽に寄与していることを裏付けた。さらに、室温でも同様の測定を行い室温においても内部電界の遮蔽効果の減衰寿命が 10ns 以上あり、深い準位が関与した内部電界の遮蔽が起きていることを明らかにした。内部電界の遮蔽の効果の減衰寿命は、本研究で用いた光学遅延ステージの限界よりも遙かに長いために正確には得られなかった。今後、ナノ秒レーザを用いたより長い時間幅の測定が可能な実験系により正確な減衰寿命を明らかにする必要があると思われる。また、Franz-Keldysh 効果によるモデルからの裾吸収量から、内部電界の遮蔽には 10^{17} 台のキャリア密度で十分であることを示した。

キャリア密度と内部電界の関係を詳細に調べるために、GaN 層に Si をドーピングして、室温におけるキャリア密度が (b) $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、(c) $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、(d) $> 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料に関して、Pump&Probe 測定を行い、 ΔOD スペクトルを調べた。その結果、低温、および室温においても ΔOD が正となる信号が (b) $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ にのみ得られた。この結果は、 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のキャリア密度では、内部電界は完全には遮蔽されていないことを示唆している。これは、バンドギャップ以下の励起で得られた ΔOD が正となる信号が、バンドギャップ以上の励起で得られた信号よりも小さくなっていることと一致し、内部電界の遮蔽には 10^{17}cm^{-3} 程度のキャリア密度が必要であることがわかった。また、 10^{18}cm^{-3} 以上のキャリア密度で励起子吸収が見られなかったことから、不純物ドーピングによる内部電界の遮蔽と励起子吸収の関係については、さらなる検討が必要であると考えられる。

参考文献

- ¹ S. Nakamura, M. Senoh, M. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 797 (1995).
- ² K. Onabe, Jpn J. Appl. Phys. **21**, L323 (1982).
- ³ G.B. Stringfellow, J Cryst. Growth **27**, 21 (1974).
- ⁴ F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt Phys. Rev. B **56**, R10024 (1997).
- ⁵ K. Tsubouchi, and N. Mikoshiba, IEEE Trans. Sonics. Ultrason. Su **32**, 634 (1985).
- ⁶ A.S. Barker, Jr. and M. Ilegems Phys. Rev. B **7**, 743 (1973).
- ⁷ F. Bernardini, and V. Fiorentini, Phy. Rev. Lett. **79**, 3958 (1997).
- ⁸ O. Ambacher, R. Dimitrov, M. Stutzmann, B.E. Foutz, M.J. Murphy, J.A. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Chumbes, B. Green, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, and L.F. Eastman, Phys. Stat. Sol (b) **216**, 381 (1999).
- ⁹ O. Gfröer, C. Gemmer, J. Off, J.S. Im, F. Scholz, and A. Hangleier, Phys. Stat. Sol. (b) **216**, 405 (1999).
- ¹⁰ A. Hangleiter, J. Lumin. **87-89**, 130 (2000).
- ¹¹ A.F. Wright, J.Appl. Phys., **82**, 181 (1977).
- ¹² T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, L382 (1997).
- ¹³ S.F. Chichibu, T. Sota, K. Wada, O. Brandt, K.H. Ploog, S.P. Denbaars, and S.Nakamura, Phys. Stat. Sol. (a) **183**, 91 (2001).
- ¹⁴ T. Matsuoka, Appl. Phys. Lett. **71**, 105 (1997).
- ¹⁵ C. Gourdon and P. Lavallard, Phys. Stat. Sol. (b) **153**, 641(1989).
- ¹⁶ N. Peyghambarian, S.W. Koch, and A. Mysyrowicz, *Introduction to Semiconductor Optics* (Prentice Hall, New Jersey,1993), p257.
- ¹⁷ S. Hess, R.A. Taylor, E.D. O'Sullivan, J.F. Ryan, N.J. Cain, V. Rovers, and J.S.Roberts, Phys. Stat. Sol. (b) **216**, 51 (1999).
- ¹⁸ C.K. Choi, Y.H. Kwon, J.S. Krasinski, G.H. Park, G. Setlur, and J.J. Song Phy. Rev. B **63**, 115315 (2001).
- ¹⁹ Y.C. Chang, C.K. Choi and J.J. Song, Proceedings of SPIE **4280**, 58 (2001).
- ²⁰ A. Shikanai, T. Deguchi, T. Sota, T. Kuroda, A. Takeuchi, S. Chichibu, and S. Nakamura, Appl Phys. Lett. **76**, 454 (2000).
- ²¹ K. Pakula, A. Wyszomolek, K. P. Korona, J. M. Baranowski, R. Stepniewski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Krukowski, M. Wroblewski and S. Porowski Solid State Commun. **97**, 919 (1996).
- ²² T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1454 (1992).
- ²³ A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, and S. Nakamura. J. Appl. Phys. **81** 417 (1997)
- ²⁴ B. Gil, O. Briot, and R.L. Aulombard Phys. Rev. B **52** R17208 (1995).
- ²⁵ F. Binet, J.Y. Duboz, J. Off, and F. Scholz, Phys. Rev. B **60**, 4715 (1999).

第4章 Pump&Probe 法を用いた InGaN 活性層の光学的評価

4.1 はじめに

InGaN 層は、大きな吸収と発光のストークスシフトや、発光寿命の大きな発光エネルギー依存性、発光ピークや発光寿命の特異な温度依存性等の多くの特徴的な光物性が報告されている。この原因として、主に以下の2つの理由が挙げられている。1つは、Inの組成変調によるポテンシャルの揺らぎに起因する局在励起子の効果である^{1,2,3,4}。もう1つが、GaNとInNの格子不整合に基づく大きなひずみによるピエゾ電界に代表される内部電界の効果である^{5,6,7}。通常よく用いられるフォトルミネセンスや吸収測定では、これらの2つの効果を分けて調べることは困難である。しかし、白色 Pump&Probe 測定では、前章で明らかにしたように内部電界が光物性に大きく寄与している場合、光励起キャリアによって内部電界を遮蔽することにより、吸収の増加を観測する事ができる。一方、局在励起子が光物性を支配している場合、このような局在準位は状態密度が少ないために容易に光励起キャリアで飽和するために、吸収の減少するブロードなスペクトルが得られる。

InGaN における Pump&Probe の測定に関しては、主にキャリアの緩和過程や光学利得に関するものが多く報告されている。Sun らによって、単色の Pump&Probe 法を用いて、InGaN 単層膜における光励起されたキャリアの 500fs 以下の高速な緩和と 5ps 以上の比較的遅い緩和過程が観測されている。このような遅いキャリアの緩和過程は hot phonon 効果として理論的に説明されている⁸。光学利得に関しては、我々のグループによって光励起後、数 ps で局在準位からの光学利得を観測した⁹。Song らのグループによっても光励起後、約 2.5ps で局在準位からの光学利得が報告されている¹⁰。しかし、白色 Pump&Probe 法を用いた InGaN 膜内の電界効果に関する報告はほとんどなされていない。

そこで、本章では、InGaN 活性層の In 組成がほぼ同じであるが膜厚が異なる4つの試料に関して、Pump&Probe 測定を行い、励起子の局在と内部電界の効果の井戸幅依存性を調べた。活性層膜厚は、(a) In_{0.1}Ga_{0.9}N (30 nm) single layer (b)

$\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (10 nm/10 nm) 3QWs (c) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /GaN (5 nm/10 nm) 6QWs (d) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (3 nm/10 nm) 10QWs の4種類である。

4.2 試料構造

図 4.1 に測定に用いた試料構造を示す。試料は全てアンドープの条件下で成長している。サファイア基板上に GaN buffer 層を積み、その上に Separated Confined Hetero (SCH) 構造を形成している。SCH 構造は、InGaN 活性層を光ガイド層である GaN(0.1 μm)で挟み、さらに光閉じこめ層である GaN/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (2.5nm/2.5nm 100 周期)の超格子構造で挟んでいる。活性層の構造は、試料(a) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (30nm) single layer、試料(b) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (10nm/10nm) 3QWs、試料(c) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /GaN (5nm/10nm) 3QWs、試料(d) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (3nm/10nm) 10QWs の4種類である。全ての試料でトータルの $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層の膜厚は 30nm で統一している。

GaN/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ superlattices (2.5nm/2.5nm 100 periods)
GaN 0.1 μm
active layer
GaN 0.1 μm
GaN/ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ superlattices (2.5nm/2.5nm 100 periods)
GaN buffer
Sapphire

- a. $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (30nm)
- b. $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /GaN(10nm/10nm \times 3)
- c. $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /GaN(5nm/10nm \times 6)
- d. $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /GaN(3nm/10nm \times 10)

図 4.1 試料構造

4.3 InGaN ダブルヘテロ構造と InGaN 量子井戸の低温における光物性

本節では、まず、最も活性層幅が大きい試料(a) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}(30\text{nm})$ single layer と最も活性層幅が薄い試料(d) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}(3\text{nm}/10\text{nm})$ 10QWs の2つの試料について、その光物性を比較する。一般に、井戸内の電界強度が一定の場合、活性層幅が厚くなるほど、電界の効果が大きくなるために試料(a)の方が、試料(d)よりも電界の効果が大きいという予測ができる。そこで、PL、透過、TRPL、Pump&Probe の各種光学測定を用いて、試料(a)、(d)における電界および局在の効果の比較を実験的に検討する。

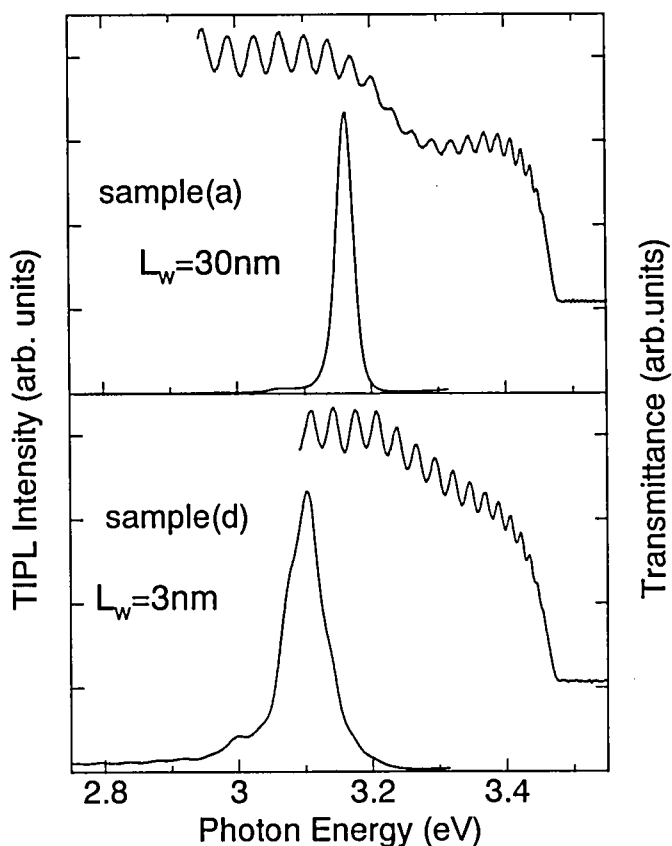


図 4.2 試料(a)と試料(d)の PL および透過スペクトル

4.3.1 低温における PL および吸収特性

まず、PL および透過測定を各試料について行い、活性層幅が光学特性に及ぼす影響について調べた。図 4.2 に PL および透過スペクトルを示す。どちらの試料においても GaN 膜と異なり、明確な励起子吸収のスペクトルは得られなかった。これは、図からわかるような光の干渉だけが原因でなく、大きなピエゾ電界や励起子の局在効果により試料の吸収スペクトルの半値幅が大きく広がっているためでもあると考えられる。PL スペクトルから試料(a)、(d)の発光ピークは、それぞれ、3.146eV、3.103eV と求まった。発光半値幅はそれぞれ、32meV、67meV と求まる。発光半値幅が広がる原因としては、局在励起子および内部電界の両方が考えられるが、井戸幅が厚い試料(a)で、発光半値幅が狭くなっていることから、発光半値幅の原因としては In の組成揺らぎおよび井戸幅の揺らぎが有力であると考えられる。

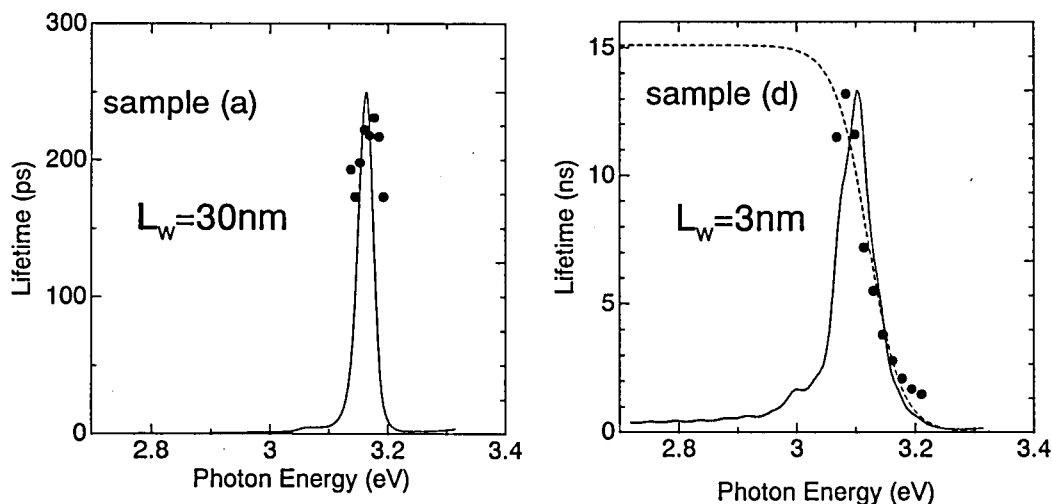
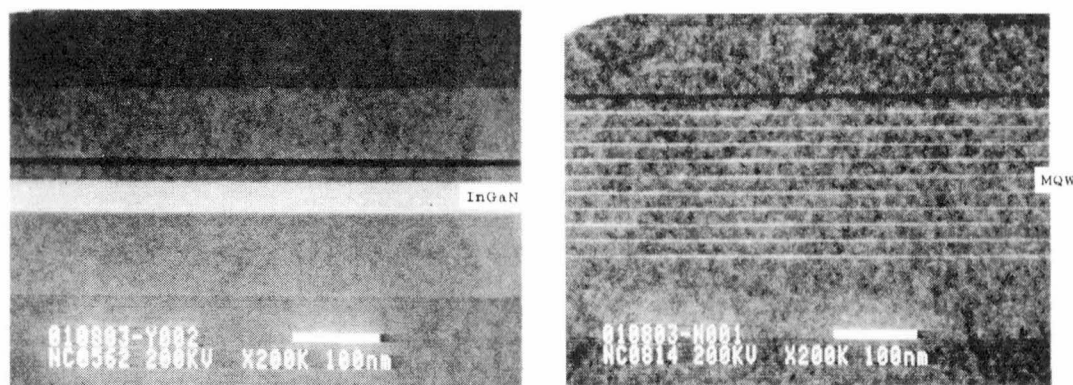


図 4.3 試料(a)、(d)の発光寿命の発光エネルギー依存性

次に、TRPL 測定を行い、発光寿命の発光エネルギー依存性を調べた。その結果が図 4.3 である。試料(a)の発光寿命は、約 200ps で発光エネルギーによらずほぼ一定であることがわかる。一方、試料(d)の発光寿命は発光エネルギーが低エネルギーになるにつれて、1~12 ns へと発光寿命が長くなり、試料(a)に比べると

発光寿命が非常に長い。試料(a)の発光寿命が短い原因として、InGaN 層を厚くすることによる結晶性の劣化が考えられる。そこで、試料(a)、(d)に関して断面 TEM 観察を行った。断面 TEM を見るかぎり、試料(a)の InGaN 層から新しい転位の発生は観測されず、どちらの試料においても転位密度は 10^9 cm^{-2} 台である。よって、発光寿命の違いは、試料の膜質ではなく In の組成揺らぎによる局在の程度の違いであると考えられる。同一の In 組成で In の組成揺らぎが異なる原因としては、井戸幅の増大に伴う成長メカニズムの違いに起因すると思われる。そこで、試料(a)に関して μ -EDX を用いて試料の成長方向の In 組成揺らぎに関して検討を行ったが、全ての領域で約 8% の In 組成であることがわかり明確な井戸幅の増大による In 組成揺らぎの変化は見られなかった。InGaN 膜厚と In 組成揺らぎの詳細な関係については今後さらなる検討が必要であると考えられる。



試料(a) $L_w=30\text{nm}$

試料(d) $L_w=3\text{nm}$

図 4.4 試料(a)、(d)の断面 TEM 像

試料(d)の発光寿命の発光エネルギー依存性を式(3.1)に従って¹¹フィッティングを行った。最適なフィッティングパラメータとして、 $\tau_r = 15.1 \text{ ns}$ 、 $E_{mc} = 3.12 \text{ eV}$ 、 $E_0 = 28 \text{ meV}$ が得られた。この結果からも、試料(d)の光物性には内部電界よりも、局在励起子が大きな寄与をしていると考えられる。

4.3.2 強励起条件下での Pump&Probe 法による差分吸収スペクトル

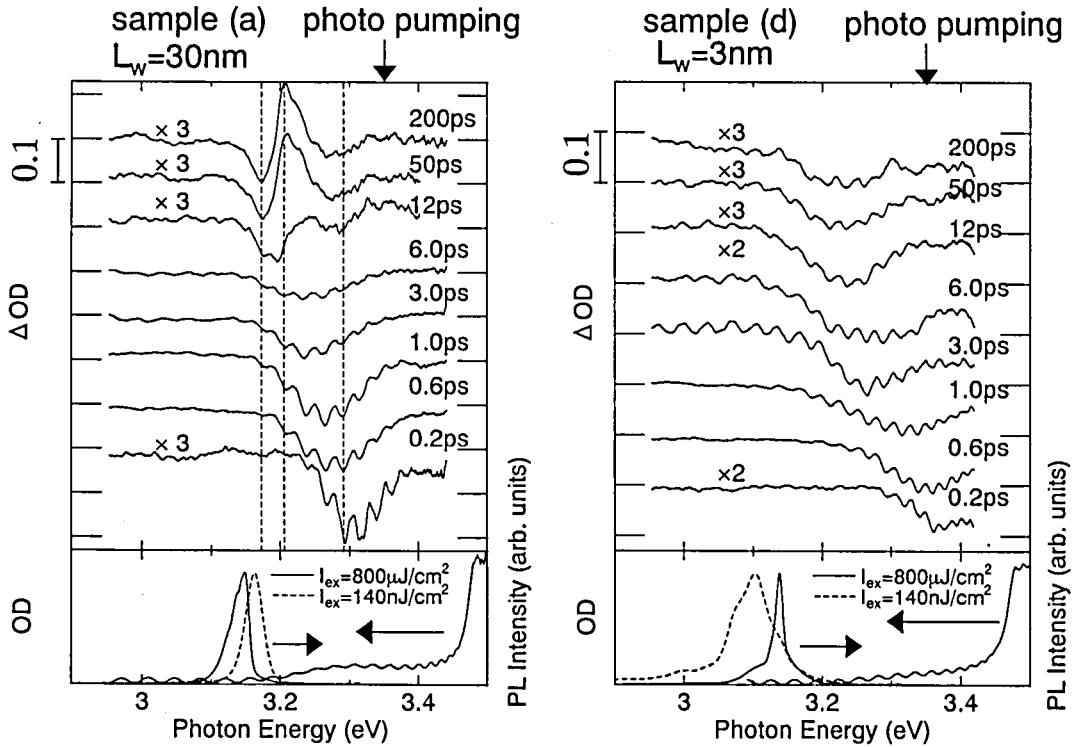


図 4.5 試料(a)、(d)の強励起条件下での ΔOD スペクトル

強励起条件下($800 \mu\text{J}/\text{cm}^2$:光励起キャリア密度 $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)での Pump&Probe 法を用いて得られた ΔOD スペクトルを図 4.5 に示す。活性層のみを選択励起をするために、レーザの波長は 370 nm (3.350 eV) に調節している。参考のために OD スペクトルおよび強励起および弱励起下での PL スペクトルも示しておく。強励起下においては、どちらの試料でも誘導放出が観測されている。 ΔOD スペクトルから、双方の試料において、励起後、数 ps で、光励起されたキャリアは活性層の基底準位まで緩和しているのが確認できる。試料(d)においては、全ての時間領域において ΔOD が負になるブロードな信号しか得られなかった。一方、試料(a)においては、光励起後、20ps 以降で ΔOD が 3.21 eV 付近で正となる信号が得

られた。前章で明らかにしたように、 ΔOD が正となるのは、光励起キャリアによって内部電界が遮蔽されたことにより、Franz-Keldysh 効果や Stark 効果がうち消され、励起子吸収が回復したためである。よって、試料(a)では内部電界が、試料(d)では局在励起子が、その光物性に大きな影響を与えているものと考えられる。このことは、前節で示した PL および TRPL の結果と一致している。

試料(a)の(i)3.17 eV (ii) 3.21 eV (iii) 3.29 eV での ΔOD スペクトルの時間変化を示したのが、図 4.6 である。すべてのエネルギー領域で、高速な信号の立ち上がりが観測されている。これは、光励起されたキャリアが、高速にエネルギー緩和していることを表している。

また、励起後、50ps 以内で、 ΔOD スペクトルの急速な減衰が観測された。これは、試料を強励起しているために、誘導放出がおきて高速に光励起キャリアが減少していることを示す。この試料における誘導放出のしきい値キャリア密度は約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、誘導放出時の発光寿命は、10 ps 以下であることが PL および TRPL 測定から求まっている。光励起されたキャリアが誘導放出のしきい値キャリア密度以下になると、発光ダイナミクスが超高速な誘導放出から、比較的長い減衰寿命をもつ自然放出過程に変化する。この試料における自然放出の寿命は、約 200ps である。 ΔOD が正の信号は、50~200 ps でほぼ一定である。自然放出の発光寿命が 200 ps であることから、この間に発光に寄与する自由キャリア密度は半分以下になっているはずである。よって、InGaN 膜においても GaN 膜と同様に発光に寄与しない深い準位にトラップされたキャリアが内部電界の遮蔽に寄与しているものと結論づけられる。

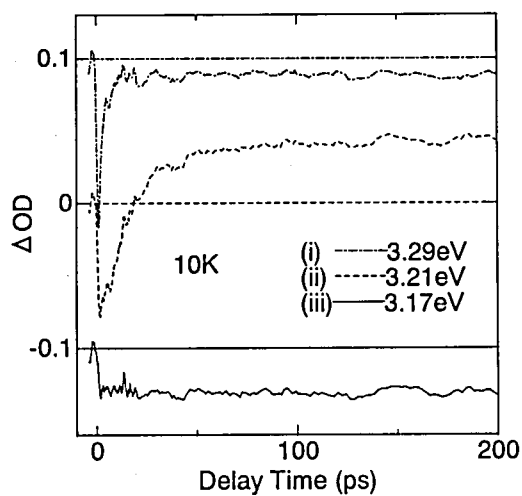


図 4.6 試料(a)における ΔOD の減衰スペクトル(強励起下)

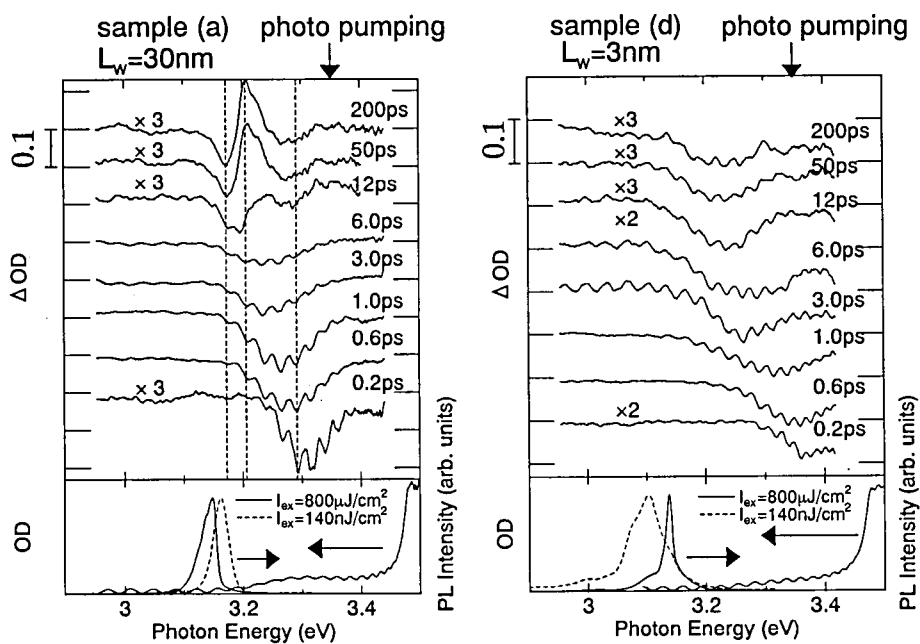


図 4.7 試料(a)、(d)の弱励起条件下での ΔOD スペクトル

4.3.3 弱励起条件下での Pump&Probe 法による差分吸収スペクトル

試料(d) InGaN(3 nm/10 nm) 10 QWs において、内部電界による吸収の増加が見られなかった原因として、活性層幅が薄いために井戸内に電子と正孔が十分に閉じこめられて、内部電界による電子と正孔の分離が起きていないことが挙げられる。一方、試料(d)の自然放出の発光寿命は長く、また誘導放出のしきい値が試料(a)よりも大きいために($7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、キャリア密度の減少が十分に起きず、バンドフィリングによる吸収飽和しか観測されていない可能性もある。そこで、試料(a)、(d)において測定可能な範囲内で弱励起条件にして Pump&Probe 測定を行ったのが、図 4.7 である。試料(a)では、 $8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の励起密度まで測定が可能であったが、試料(d)においては $80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ までしか測定が出来なかった。図からわかるように、試料(a)においては全ての時間領域で吸収の増加がみられるのに対して、試料(d)においては、ブロードな弱い信号しか得られなかった。

試料(a)における(i)3.17 eV (ii) 3.21 eV (iii) 3.29 eV の ΔOD スペクトルの減衰曲線を描いたのが図 4.8 である。3.21 eV のおける ΔOD の信号は、励起後、速やかに正の方向に立ち上がり、その後、200ps までほぼ一定であることがわかる。このような、正の信号の速い立ち上がりは、信号の起源が、光励起によって生成したキャリアの非輻射再結合過程で発生した熱の影響を否定するものである。熱によって得られる屈折率や吸収係数の変化は、励起後、数百 ps で起こる非常に遅い過程であることが知られている¹²。また、励起後、200ps まで、信号の強度が変化しないことは、GaIn 膜と同様に、AC Stark 効果の寄与を否定し¹³、深い準位にトラップされたキャリアが内部電界の遮蔽に寄与しているためであると考えられる。

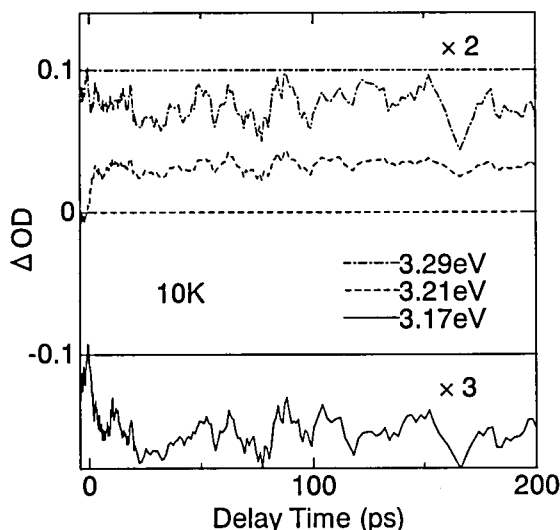


図 4.8 試料(a)における DOD の減衰スペクトル(弱励起下)

本測定系で用いているディレイラインでは、400ps 以上の時間幅の測定が不可能であるために、pump&probe 方で内部電界の遮蔽による光吸収の増加の減衰寿命を求めることは困難である。そこで、内部電界の遮蔽に寄与している深い準位におけるキャリアの減衰寿命を見積もるために、試料(a)の PL 積分強度の励起光エネルギー密度依存性を測定した。その結果が、図 4.9 である。図から明らかのように、励起光エネルギー密度 80 nJ/cm^2 以上では、励起光エネルギー密度の増加に伴いほぼ線形に発光強度が増加している。しかし、 80 nJ/cm^2 以下では、励起エネルギー密度の減少にしたがって、急速に発光強度が減少している。これは、 80 nJ/cm^2 以下の励起光エネルギー密度では、十分に電界の遮蔽が起きないために、電子と正孔が分離してしまい、ほとんどのキャリアが非発光な遷移過程で消失するためであると考えられる。励起光エネルギー密度 80 nJ/cm^2 のときのキャリア密度は、約 $1.2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ であり、第 3 章で調べたキャリア密度よりも一桁小さい。この試料の In 組成約 10%の時のピエゾ電界は約 $0.5 \sim 1.5\text{ MV/cm}$ であり^{5,14,15}、第 3 章で用いた GaN に比べるとかなり大きな電界を持っていることになる。また、一般に報告されている InGaN 系半導体の電界遮蔽に必要なキャリア密度は約 $1.2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ よりも大きな値である^{16,17}。これは、本測定で用いたパルスレーザの

繰り返し周波数が 80MHz と高いためにパルス間隔が 12.5ns しかないので、PL の減衰寿命(約 200ps)よりは十分大きな値であるが、深い準位にトラップされたキャリアの減衰寿命と比べると小さすぎて実効的に擬似 CW 励起条件となっているためであると考えられる。そこで、発光に関係するキャリア密度 $n_f = 1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の時に、深い準位が内部電界の遮蔽に必要なキャリア密度以上で平衡状態にあるとして深い準位のキャリア密度 n_d 減衰寿命を見積もってみた。深い準位のキャリア密度 n は次のように表される。

$$\frac{dn_d}{dt} = -\frac{n_d}{\tau} + G \quad (4.1)$$

ここで、 G は 1 秒あたりに光励起で生成するキャリア密度であり、 τ は深い準位の減衰寿命である。内部電界の遮蔽には第 3 章で求めたように $10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のキャリア密度が必要である。式(4.1)で左辺=0 とし、 $G = 1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \times 80 \times 10^6 \text{Hz}$ すると、 τ は 100ns \sim 1 μ s と求まる。本測定で用いた試料の内部電界の遮蔽に必要なキャリア密度を正確に求めることは困難なので、正確な減衰時間は求められなかったが、Pump&Probe 測定で求めた 10ns 以上の減衰寿命と同様に、PL 寿命に比べて 2 桁以上長い減衰時間が見積もられた。この結果は、内部電界の遮蔽には深いにトラップされた長い減衰寿命のキャリアが関与していることを裏付けるものである。今後、レーザの繰り返し周波数を様々な値に変えて、発光の積分強度の励起エネルギー密度依存性を詳細にとることができれば、より詳細な減衰寿命がわかると考えられる。

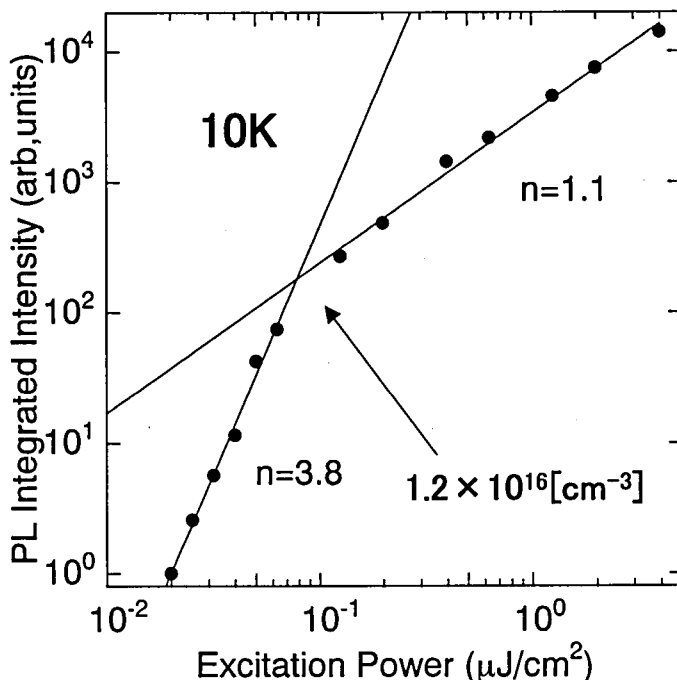


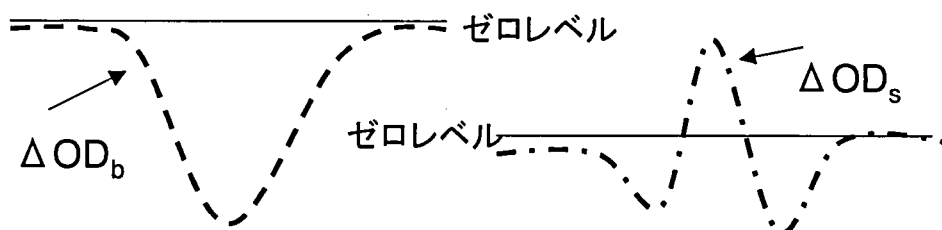
図 4.9 PL 積分強度の励起エネルギー密度依存性

4.3.4 模式図を用いた Pump&Probe 信号の説明

試料(a) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}(30\text{nm})$ single layer と試料(d) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}(3\text{nm}/10\text{nm})$ において 10 K での光物性に関して励起子の局在化と内部電界の影響について各種光学測定を用いて明らかにした。その結果、試料(a)では内部電界が、試料(d)では局在励起子が光物性に大きな影響をもたらしていることを明らかにした。特に Pump&Probe 測定を用いることにより、InGaN 膜における内部電界と局在励起子の効果を分離して評価することに成功した。

Pump&Probe 測定の結果は、図 4.10 に示すような模式図で表される。図 4.10(a)に示すように、局在準位および非局在準位のバンドフィリングによる ΔOD_i の信号は、ブロードな負の信号として得られる。特に、局在準位の信号は、元々局在準位の状態密度が小さいためにそのような準位での光吸収は非常に小

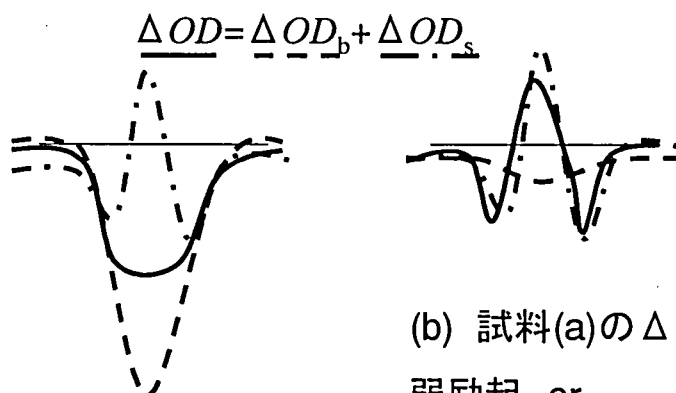
さい。よって、局在準位のバンドフィリングによる ΔOD_f の信号は小さくブロードであると考えられる。このようなバンドフィリングによる信号は、その準位に存在する自由なキャリアによる信号である。その減衰寿命は、誘導放出および自然放出による再結合寿命に支配されるために比較的速い減衰寿命を持つことになる。一方、内部電界による信号 ΔOD_s は、図 4.10(b)に示すような負のピークに挟まれた正の信号を持つ。内部電界の遮蔽には、深い準位にトラップされた非常に長い再結合寿命をもつキャリアが大きな寄与をするために、信号の減衰寿命は少なくとも 10ns 以上と非常に長い。



(a) 吸収飽和による ΔOD_b (速い減衰)

(b) 電界の遮蔽による ΔOD_s (遅い減衰)

図 4.10 ΔOD の局在励起子および内部電界の信号の模式図

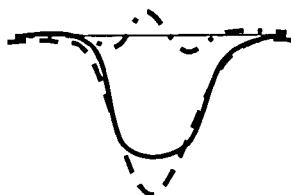


(a) 試料(a)の ΔOD : 強励起
励起直後~50ps

(b) 試料(a)の ΔOD :
弱励起 or
強励起後50ps以後

図 4.11 試料(a)の $\Delta OD = \Delta OD_b + \Delta OD_s$ スペクトルの模式図

よって、図 4.11(a)に示すように、試料(a)の強励起時の励起後、20ps では、内部電界の信号よりもバンドフィリングの信号が非常に大きいため、 $\Delta OD = \Delta OD_f + \Delta OD_s$ の負の信号のみが得られる。しかし、このようなバンドフィリングによる信号は、主に誘導放出によるキャリアの減衰により非常に速い減衰を示す。その結果、図 4.10(b)に示すようにバンドフィリングによる信号が小さくなるために、 ΔOD が正となる信号が 20 ps 以降観測されることになる。弱励起条件の場合、励起直後から、キャリア密度が十分に小さいために、 ΔOD が正の信号が励起直後から観測される。



試料dの ΔOD

図 4.12 試料(d)の ΔOD スペクトルの模式図

一方、試料(d)の場合、量子井戸幅が小さいために、元々内部電界による励起子の分離がほとんど起きていない。よって、光励起キャリアによる励起子吸収の増加は、局在準位のバンドフィリングに比べると非常に小さいと考えられる。よって、図 4.12 に示すように、ブロードな負の符号を持った ΔOD の信号が全時間領域で観測されるものと考えられる。

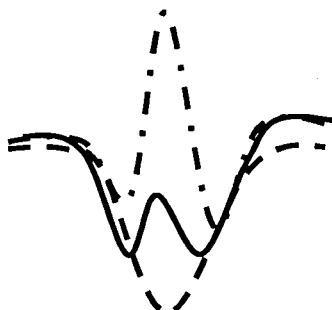


図 4.13 内部電界と局在励起子効果が同程度に光物性に影響している場合の ΔOD スペクトルの予想図

試料の量子井戸幅を適当に選ぶことができれば、図 4.13 に表すような内部電界と局在準位が同時に観測されるようなスペクトルが得られるはずである。そこで、次節では、量子井戸幅をさらに細かく振った試料(b) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (10 nm/10 nm) 3QWs、試料(c) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /GaN (5 nm/10 nm) 6QWs も含めて、Pump&Probe 法を用いた内部電界の評価を低温および室温において議論する。

4.4 Pump&Probe 法を用いた内部電界効果の井戸幅依存性の評価

4.4.1 量子井戸幅 10nm および 5nm の試料における 10K での ΔOD スペクトル

試料(b)、(c)における 10 K での強励起条件下での ΔOD スペクトルを図 4.14 を示す。試料(b)の ΔOD スペクトルは、試料(a)とほぼ同様に励起後、約 20ps で ΔOD が正の信号が得られる。一方、試料(c)の ΔOD スペクトルは、全時間領域で負である。しかし、試料(d)では、単にブロードな吸収の減少の信号が得られたのに対して、試料(c)では、吸収の増加が見られなかったものの、(a),(b)と同様のスペクトル形状がみられた。これは、前節で予測したように局在励起子と内部電界が、光物性に同程度の寄与をしているためであると考えられる。このことから、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 膜においては、量子井戸幅が 5nm 以下では局在励起子が、5nm 以上では内部電界が光学遷移に対して大きな役割を果たしていることがわかった。

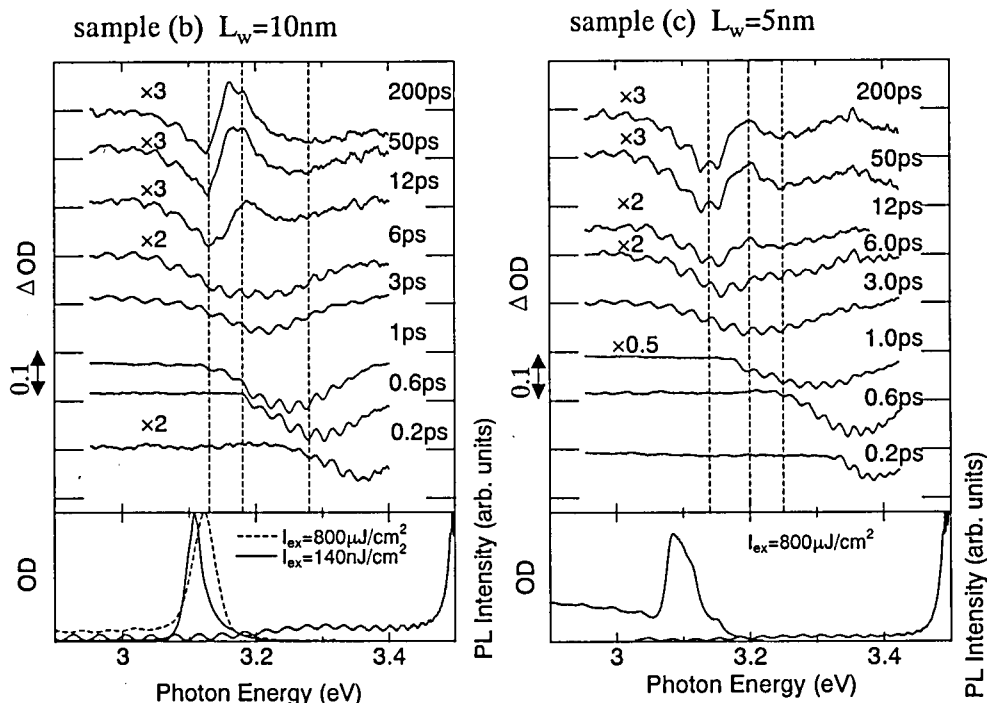


図 4.14 試料(b)、(c)の強励起条件下での ΔOD スペクトル

4.4.2 室温における強励起下での ΔOD スペクトル

図 4.15 に試料(a)～(d)における ΔOD スペクトルを示す。励起エネルギー密度 $800 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (光励起キャリア密度 $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)、励起波長 370 nm (3.350 eV)、測定温度は室温である。全ての試料において、全時間領域で ΔOD が負となる信号しか得られなかった。この原因としては、次に2つがあげられる。一つは室温になることにより、欠陥や残留不純物によるキャリアが、光励起によるキャリアなしに電界を遮蔽している可能性である。もう一つは、誘導放出の閾値キャリア密度が大きくなったために光励起キャリアの減少が、測定時間範囲内で十分に起きず、図 4.11(a)の状態ではスペクトルの時間変化が停止していることがあげられる。これらの二つの可能性を、検証するために次項で弱励起下の条件において Pump&Probe 法により ΔOD スペクトルを調べた。

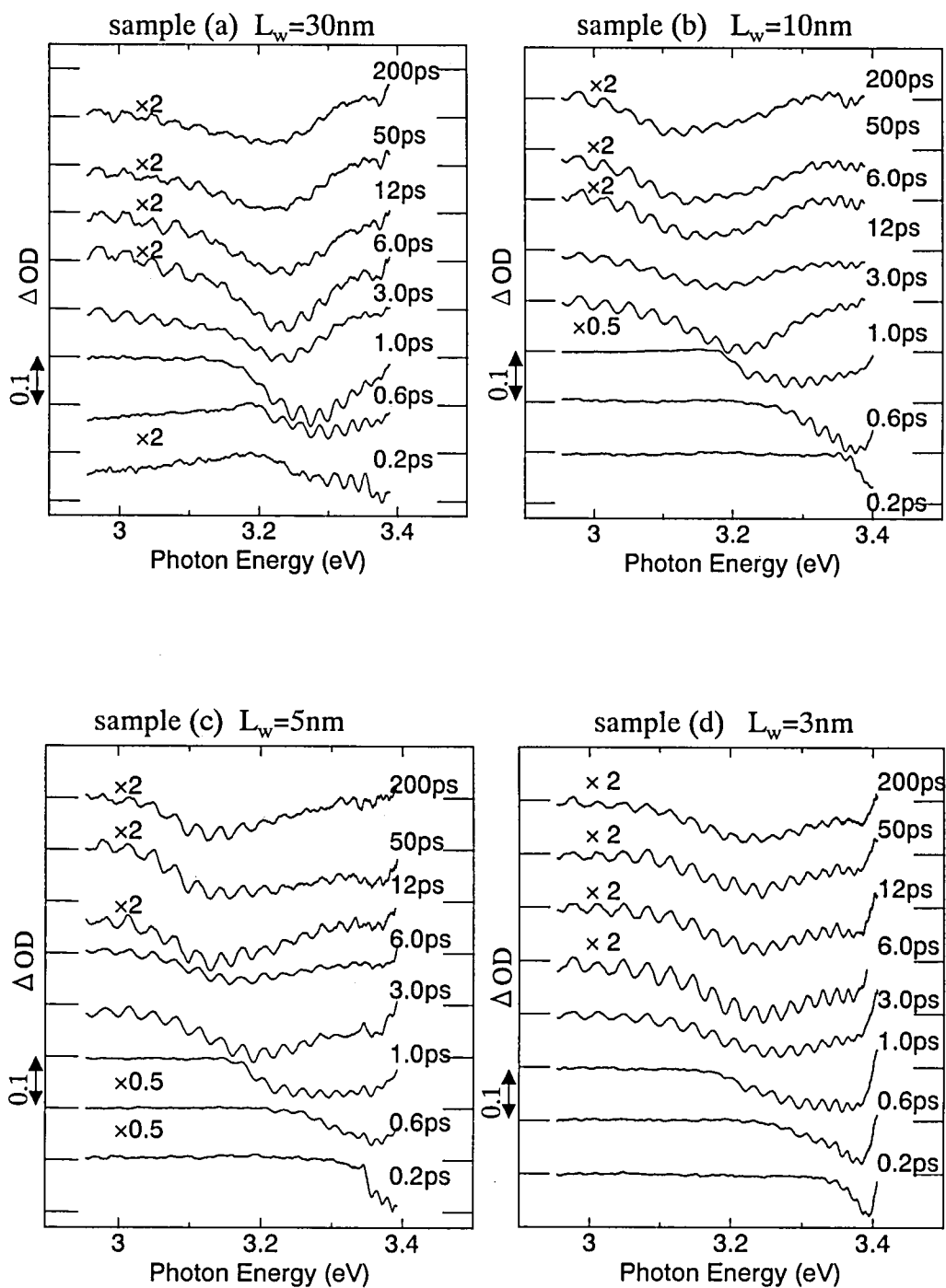


図 4.15 室温における ΔOD スペクトル(強励起下)

4.4.3 室温における弱励起下での ΔOD スペクトル

室温、弱励起下における ΔOD スペクトルを示したのが、図 4.16 である。弱励起下においては、試料(a)、(b)で全時間領域で ΔOD のスペクトルが正となる信号が得られた。この結果、試料(a)、(b)で強励起下において、 ΔOD スペクトルが正となる信号が得られなかった原因としては、誘導放出の閾値増加に伴いキャリアの減少が、測定時間範囲内で十分に起きなかったためであると考えられる。一方、試料(c)、(d)においては、 ΔOD の信号が負となる信号しか得られなかった。また、試料(c)において低温においてみられたような局在励起子と内部電界の効果が同程度影響したようなスペクトル形状が得られなかった。よって、試料(c)においては、欠陥や残留不純物によって生成した不純物準位が室温では熱的に活性化して、キャリア密度が上昇したために、光励起なしで内部電界が遮蔽されているためであると考えられる。この結果は、低温においても試料(c)における内部電界の内部電界の影響が小さいことと合致している。つまり、試料(c)における内部電界の影響は非常に小さいために、熱活性化によって生じたわずかなキャリアによっても遮蔽されてしまい、光物性にほとんど影響しないものであると考えられる。

また、試料(a),(b)において強励起下において、内部電界による信号が得られるほどのキャリア減少が、測定時間範囲内で起きなかったことから、誘導放出の閾値キャリアに比べて、内部電界の遮蔽に必要なキャリアが非常に小さいものであることがわかる。よって、このような内部電界の影響が大きな試料においても、誘導放出がおきるようなキャリア密度においては、内部電界は十分に遮蔽されているために閾値の上昇にはあまり大きな影響をもたらさないものと考えられる。

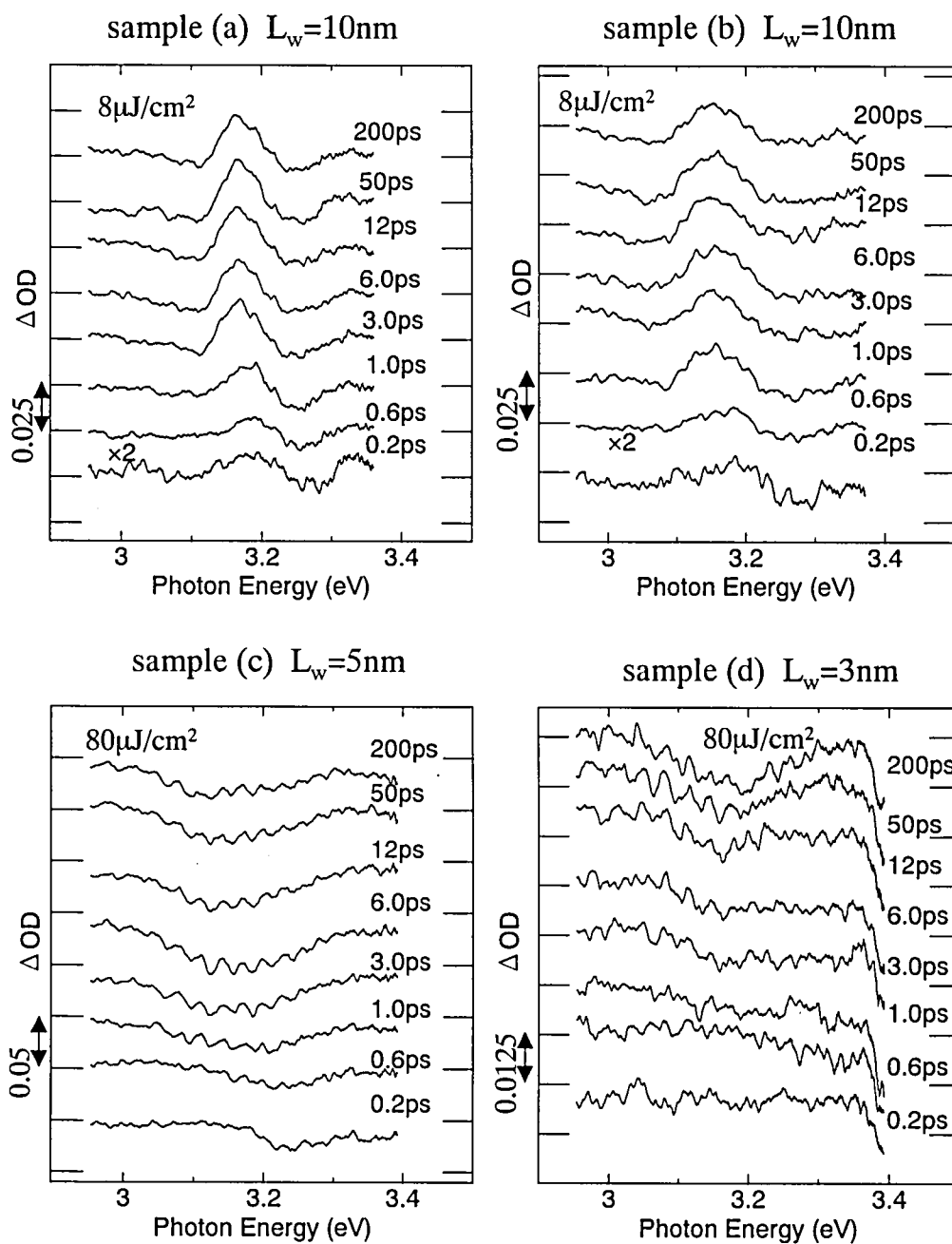


図 4.16 室温における ΔOD スペクトル(弱励起下)

4.5 まとめ

本章では、活性層幅が異なる 4 つの試料に関して、低温および室温での白色 P&P 測定を行い、InGaN 活性層における局在励起子と内部電界の井戸幅依存性を系統的に調べた。その結果、量子井戸幅が比較的薄い 5nm 以下の場合、局在励起子が光物性の大きな寄与をしていることがわかった。一方、量子井戸幅が比較的大きい 5nm 以上の場合、内部電界による Stark 効果や Frantz-Keldysh 効果が光物性に大きな寄与をしていることがわかった。

室温における、内部電界の遮蔽に必要なキャリア密度は、誘導放出の閾値キャリア密度にくらべると非常に小さい。このことは、今回用いた In 組成以下の InGaN 膜においては、内部電界は、誘導放出の閾値の増加にあまり影響をもたらさないということを示している。また、観測された内部電界の遮蔽の減衰寿命は、GaN 薄膜の時と同様、深い準位にトラップされたキャリアが内部電界の遮蔽に寄与しているものと思われる。このような内部電界による吸収の変化は、スイッチ素子や光メモリ等に利用できることから、新機能光デバイスへの応用上も興味深い。

参考文献

-
- ¹ Y. Narukawa, Y. Kwakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **70**, 868 (1997).
 - ² Y. Narukawa, Y. Kasakami, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, Phys. Rev. B **55**, R1938 (1997).
 - ³ S. Chichibu, K. Wada and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **71**, 2346 (1997).
 - ⁴ A. Satake, Y. Masumoto, T. Miyajima, T. Asatsuma, F. Nakamura and M. Ikeda, Phys. Rev. B **57**, R2041 (1998).
 - ⁵ T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L382 (1997).
 - ⁶ C. Wetzel, T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, Phys. Rev B **62**, R13302 (2000).
 - ⁷ T. Kuroda, A. Takeuchi, and T. Sota Appl. Phys. Lett. **76**, 3753 (2000).
 - ⁸ C.-K. Sun, F. Vallée, S. Keller, J.E. Bowers, and S. P. Denbaars, Appl. Phys. Lett. **70**, 2004 (1997).
 - ⁹ Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, and Sg. Fujita, Appl. Phys. Lett. **77**, 2151, (2000).
 - ¹⁰ C. K. Choi, B. D. Little, Y. H. Kwon, J. B. Lam, J. J. Song, Y. C. Chang, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars **B63**, 195302 (2001).
 - ¹¹ C. Gourdon and P. Lavallard, Phys. Stat. Sol. (b) **153**, 641(1989).
 - ¹² H. Haag, B. Hönerlage, O. Briot, and L. Aulombard, Phys. Rev. B **60**, 11624 (1999).
 - ¹³ Y.C. Chang, C.K. Choi and J.J. Song, Proceedings of SPIE **4280**, 58 (2001).
 - ¹⁴ S.F. Chichibu, T. Sota, K. Wada, O. Brandt, K.H. Ploog, S.P. Denbaars, and S. Nakamura, Phys. Stat. Sol. (a) **183**, 91 (2001).
 - ¹⁵ F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt Phys. Rev. B **56**, R10024 (1997).
 - ¹⁶ S-H. Park, and S-L Chuang Appl Phys. Lett. **72**, 3103 (1998).
 - ¹⁷ T. Kuroda, A. Takeuchi, Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductor **1**, 516 (2000).

90 項欠

第5章

GaN系半導体のLD構造における誘導放出機構の検討

5.1 はじめに

InGaN系発光デバイスでは、発光ダイオードにおいては、局在励起子が発光の高効率化に大きな寄与をしていることが知られている^{1,2}。しかし、レーザダイオードのような高密度な励起下における光学利得に関して、局在励起子が関与しているかについては意見が分かれている^{3,4,5,6}。そこで、本研究では、InGaN量子井戸構造において、超高速時間分解フォトルミネセンスを行い、極低温と室温における誘導放出ダイナミクスを比較した。

5.2 試料構造と測定系

5.2.1 試料構造

測定に用いた試料は3種類に分類できる。1つ目は図 5.1 に示すような400nm帯のLDの試料である。この波長域においては、比較的容易にレーザ発振するために、試料構造は全てアンドープの条件で成長している。2つ目は、440nmで発振する青色領域のLD構造の試料である。この試料に関しては、アンドープの条件で光励起でレーザ発振するような成長条件が得られていないので、試料は文献7に示すようなドーピングプロファイルを持った実際のデバイスと同様の構造をしている。3つ目は、370nm以下の近紫外領域でレーザ発振する試料である^{8,9}。この試料に関しては、表面からの励起によるPL測定が行いやすいように活性層より上の層は、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 層で成長を止めている。この試料に関しては、活性層としてGaNと $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}\text{N}$ 層、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}\text{N}$ 層の3種類のものを用意した。

GaN/Al _{0.1} Ga _{0.9} N super lattice
GaN 0.1μm
In _{0.15} Ga _{0.85} N/In _{0.03} Ga _{0.97} N 3nm/10nm 10QW
GaN 0.1μm
GaN/Al _{0.1} Ga _{0.9} N super lattice
GaN buffer
Sapphire

図 5.1 400 nm LD の試料構造

p-contact GaN:Mg 15nm
p-clad (Al _{0.1} Ga _{0.9} N/GaN:Mg) ₁₂₅ 1μm
p-guide GaN 0.15μm
p-cap Al _{0.3} Ga _{0.7} N 10nm
In _x Ga _{1-x} N/In _{0.05} Ga _{0.95} N 2.5nm/13nm 2Qws
n-guide In _{0.05} Ga _{0.95} N 50nm
n-guide GaN 0.1μm
n-clad (Al _{0.1} Ga _{0.9} N/GaN:Si) ₂₅₀ 1μm
n-In _{0.1} Ga _{0.9} N 0.1μm:Si
n-contact Al _{0.05} Ga _{0.95} N 4μm:Si
Al _{0.05} Ga _{0.95} N 1μm
ELOG SiO ₂ Mask Region 15μm GaN Region 5μm

図 5.2 440 nm LD の試料構造

undope- $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ (5nm)
undope-GaN, AlInGaN (10nm)
$\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}:\text{Si}$ (15nm)
undope- $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ (0.15 μm)
$\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}:\text{Si}$ (2.5nm/2.5nm \times 100)
$\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Si}$ (0.15 μm)
$\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}:\text{Si}$ (5 μm)
ELO GaN

図 5.3 360 nm 帯 LD の試料構造

表 5-1 各試料の活性層の構造

	400nm LD	440nm LD	360nm LD
活性層	$\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 3nm	$\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 2.5nm	GaN, $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$, $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$, 10nm
バリア層	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ 10nm	$\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 13nm	$\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 15nm
周期	10 周期	2 周期	1 周期

表 5-1 に各試料の活性層の構造を示す。これらの試料の特徴と測定目的を以下で説明する。400nm LD に関しては、活性層幅が 3nm と薄く前章で明らかにしたように内部電界の影響を抑えた構造となっており、誘導放出と局在励起子の関係を明らかにすることができると考えられる。440nm LD も、量子井戸幅が 2.5nm と薄いので内部電界の影響を極力低減させた構造となっている。さらに、In 組成が 400nm の試料よりもさらに大きいことからより局在の効果が大きくなると考

えられる。

360nm 帯 LD の試料に関しては、In 組成が非常に小さいために局在励起子の効果が比較的小さいと考えられる。しかし、四元混晶 AlInGa_N を活性層として用いることにより、In の組成のわずかな変化で発振しきい値や発光効率が大きく変化をし、Al 3 % In 3 % の AlInGa_N-LD では、発振波長 370nm (Al 3 % In 2 % で 366nm) で、最も小さな発振しきい値 3.5 kA/cm² (Al 3 % In 2 % で 7 kA/cm²) であることなど、In の効果を示唆する報告もなされている^{8,10}。また、四元混晶 AlInGa_N は Al 組成と In 組成を独立に制御することにより、同一波長で発光する組成が複数存在しデバイスの設計自由度が高い。よって、発光波長だけでなく屈折率や歪みを考慮したデバイス設計が可能になる¹¹。四元混晶における In 添加の効果を調べることは、さらなる短波長 LD の実現に向けて非常に重要であると考えられる。また、活性層井戸幅が 10nm と厚いために内部電界の効果が大きく作用している可能性が挙げられるが、バリア層に 10¹⁹ cm⁻³ とかなり大きなドーピングを施しているために、バリア層からのキャリアが井戸層に流れ込んで井戸層の電界を遮蔽している可能性もある^{12,13}。

以上のように、400nm および 440nm の LD の試料に関しては、主に局在励起子に着目して誘導放出機構を解明する。360nm の LD に関しては、内部電界とバリア層のドーピングの関係、および、In の添加の効果に着目して誘導放出機構の解明を行う。

5.2.2 測定系

誘導放出の測定には、次に、図 5.4 に示すような実験配置における端面からの発光の励起エネルギー密度依存性を測定した。測定に用いた試料は、ダイヤモンドカッターにより、幅 1mm 程度の短冊上にカットしたあと、ダイヤモンドシートでラッピングすることによりキャビティを形成した。本測定で使用したキャビティ長は 0.8mm~1.0mm 程度と長い。レーザのパルス幅は 150fs で、誘導放出が起きている場合の発光寿命は 10ps 程度である。10ps の間に GaN 膜中を進む光の距離は約 1.5mm とレーザキャビティを往復することは出来ない。よって、本章で議論する発光機構はレーザ発振時の発光機構というよりも、反転分布が起きて誘導放出が発光機構のメインとなった場合の発光ダイナミクスであるといえる。ここで、誘導放出の発光寿命としては、通常の PL 測定の時と同様に、発光強度

が最大の時の $1/e$ になった時間を以て定義する。当然のことながら、誘導放出は、キャリア密度だけでなく、誘導放出を起こさせるための入力光の強度にも依存するために、励起方法や空間配置にも依存するが、本章では、図 5.4 に示すような実験配置を用いて実験条件が出来るだけ同じになるようにして測定を行った。この実験配置では、励起光だけで外部からシード光の入射をしていないために誘導放出のシード光としては試料の自然放出光が用いられる。このような自然放出光の強度は、同一の試料でも発光エネルギーによって異なるが、一般に、誘導放出が起きている状態の発光半値幅は、自然放出が起きている場合の発光半値幅に比べて小さいために、シード光強度のスペクトル分布は少なくとも同一試料の測定における特性には影響を及ぼさないと考えられる。また、各測定での励起レーザーの波長は活性層を選択的に励起できるように選び、400nm LD と 440nm LD では、370nm を、360nm 帯 LD では、352nm とした。

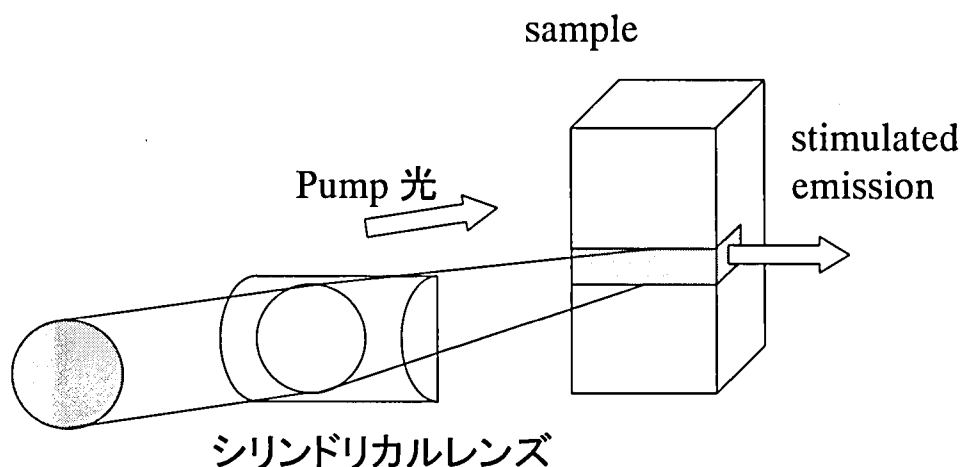


図 5.4 端面発光の実験配置

5.3 InGaN 量子井戸構造の誘導放出機構

5.3.1 400nm LD 構造の基礎光物性

図 5.5 に 400 nm LD 構造の試料の 15 K における表面発光の PL および透過スペクトルを示す。PL のピーク波長は 3.113 eV に位置する。PL の励起レーザには $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$ レーザの 2 倍高調波(波長 370 nm, 繰り返し 4 MHz)を用いた。GaN 層および $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ 層の吸収がそれぞれ 3.48eV と 3.39eV に見られたが、活性層の吸収は干渉によって確認できなかった。次に、 140 nJ/cm^2 の励起密度における自然放出の発光寿命を TRPL 測定により求めたのが、図 5.6 である。発光エネルギーが小さくなるほど発光寿命が長くなる局在励起子によって説明できる現象が確認できた。式(3.1)によるフィティングを行うと¹⁴、 $\tau_r = 9.6 \text{ ns}$ 、 $E_{mc} = 3.143 \text{ eV}$ 、 $E_0 = 28 \text{ meV}$ と求まった。この結果から、この試料は、井戸幅が薄いために局在励起子の光物性に対する寄与が大きいものであることが確認できる。

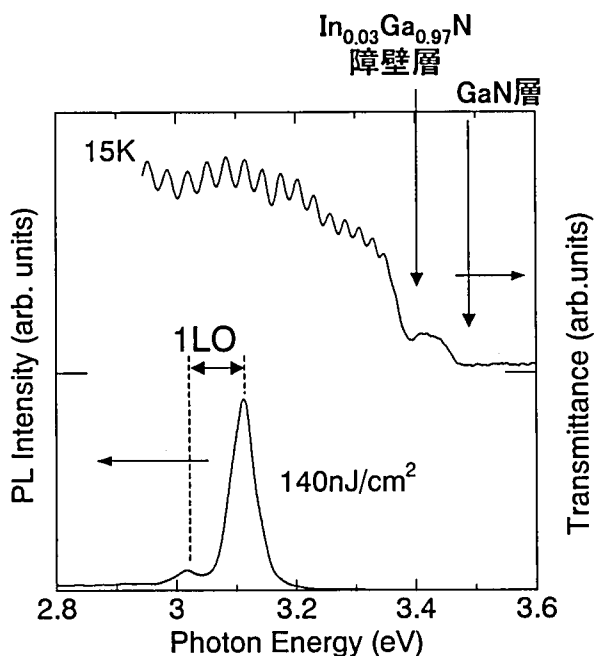


図 5.5 400 nm LD の透過、PL スペクトル

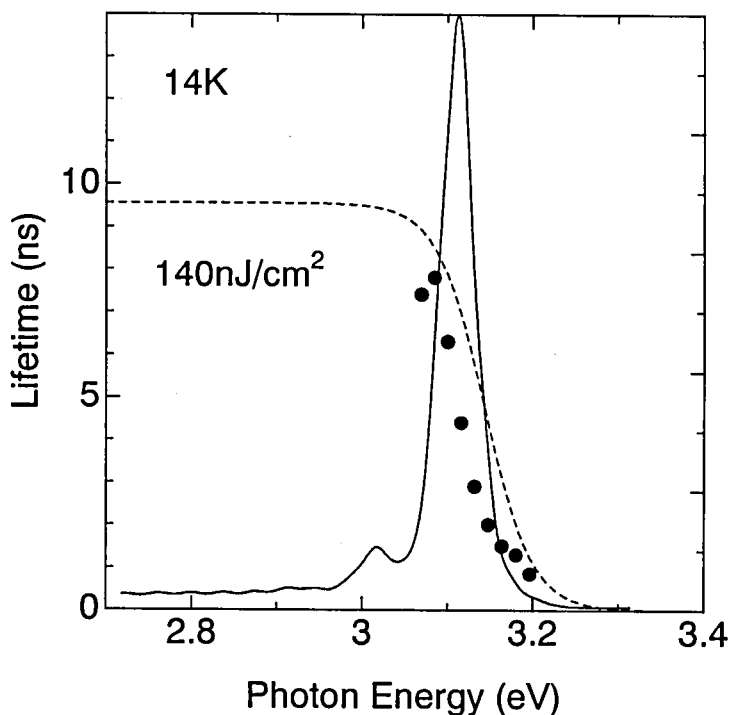


図 5.6 140 nJ/cm² の時の発光寿命の発光エネルギー依存性

5.3.2 400nm LD の誘導放出機構のダイナミクス

PL の励起エネルギー密度(I_{ex})を図 5.7 に示す。励起エネルギー密度の上昇に伴い、 $I_{ex}=40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で 3.136eV に誘導放出に起因するシャープな発光が得られた。誘導放出のピークは自然放出のピーク 3.113eV に比べると、約 23meV のブルーシフトをしていることがわかった。さらに、強励起にすると、発光がブロードになりながらブルーシフトしていくことがわかる。これは、励起エネルギー密度が上昇するにつれて、局在準位が埋まっていき、ある程度大きな状態密度を持った準位が反転分布して初めて誘導放出が発光機構のメインとなることを示唆している。さらに、このような誘導放出が、局在準位で起きているのか、完全に非局在化した準位で起きているのかを確かめるために、時間分解フォトルミネセンスを行った。

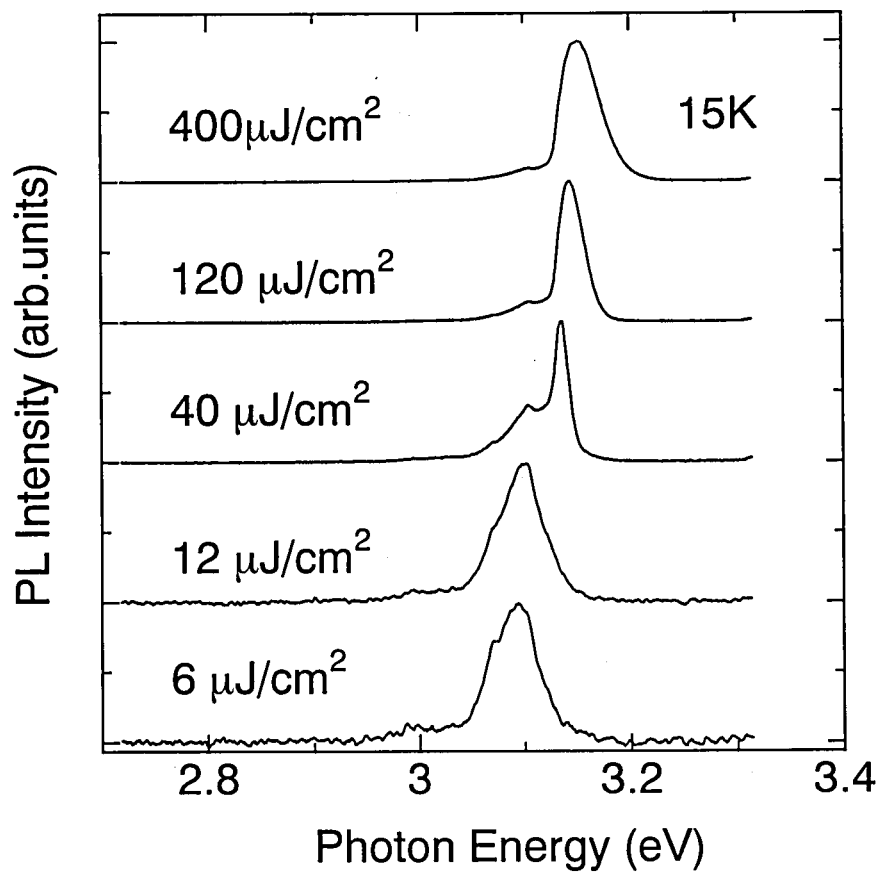


図 5.7 強励起下における端面発光の励起エネルギー密度依存性

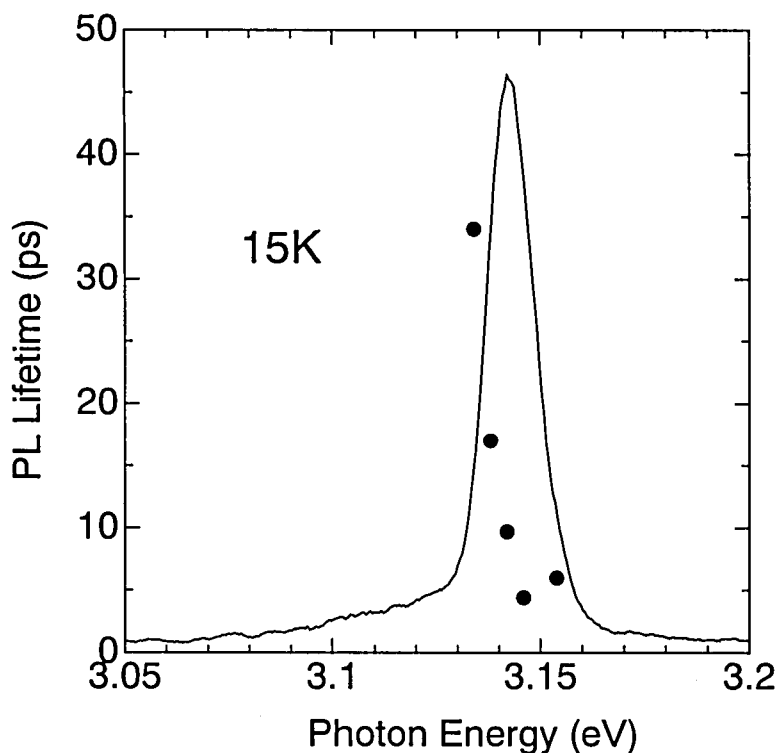


図 5.8 $I_{\text{ex}}=2I_{\text{th}}=80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、15 Kでの誘導放出の発光寿命の発光エネルギー依存性

しきい値の2倍の励起エネルギー密度である $I_{\text{ex}}=80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時の発光寿命と発光エネルギー依存性を示したのが、図 5.8 である。自然放出の発光寿命の数 ns に比べて、発光寿命が、40ps 以下と非常に短くなっており、誘導放出が発光機構のメインとなっていることが確認できる。3.13~3.14eV 付近の低エネルギー側に発光寿命が長い領域が存在するもわかる。励起エネルギー密度を上昇させて、 $I_{\text{ex}}=160 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ のときの発光寿命を示したのが、図 5.9 である。 $I_{\text{ex}}=80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時との比較から、自然放出の時のように低エネルギー側ほど発光寿命が長くなるというよりも、3.13 eV~3.14 eV 付近に発光寿命の長い領域があり、それよりも高エネルギー側では発光寿命は 10ps 以下でほぼ一定であるように見える。しかし、本測定での時間分解能が 5 ps 程度であるので、より詳細なことは時間分解能をさらに高めた測定をする必要があるものと思われる。

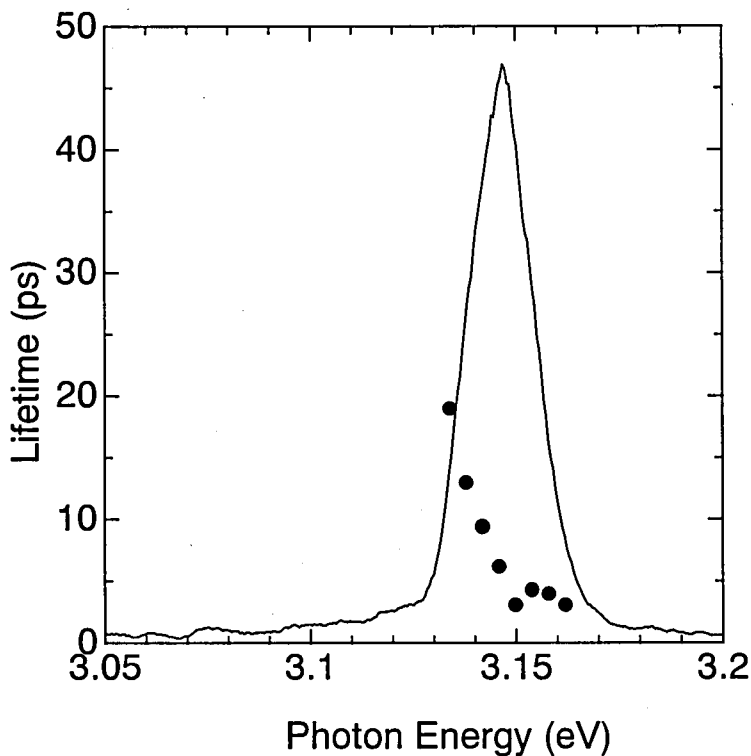


図 5.9 $I_{\text{ex}}=4I_{\text{th}} = 160 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、15 Kでの誘導放出の発光寿命の発光エネルギー依存性

次に、 $I_{\text{ex}}=80\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時の時間分解フォトルミネセンススペクトルを示したが、図 5.10 である。励起直後 3.146eV で誘導放出が始まり、その後、レッドシフトしながら励起後 60ps 以降は、発光ピークは 3.137eV でほぼ一定となる。発光ピークのレッドシフトは約 9meV である。3.137eV と 3.146eV のエネルギー位置での減衰曲線を示したのが、図 5.11 である。減衰寿命は、図 5.8 に示したように 3.146 eV で 6 ps、3.137 eV で 34 ps である。さらに、発光の立ち上がり時間が、3.137eV の方が約 10ps 程度遅れていることがわかる。

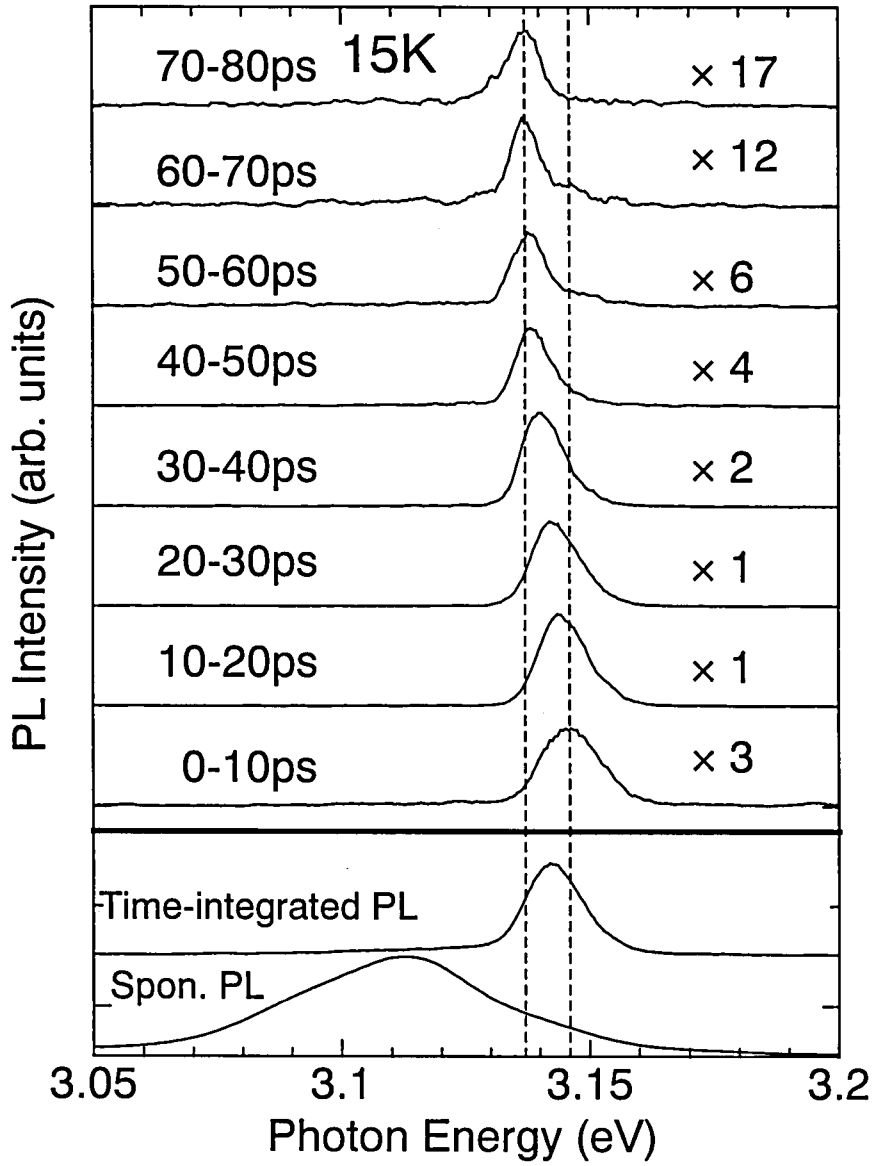


図 5.10 $I_{\text{ex}}=2I_{\text{th}}=80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、15 Kでの TRPL スペクトル

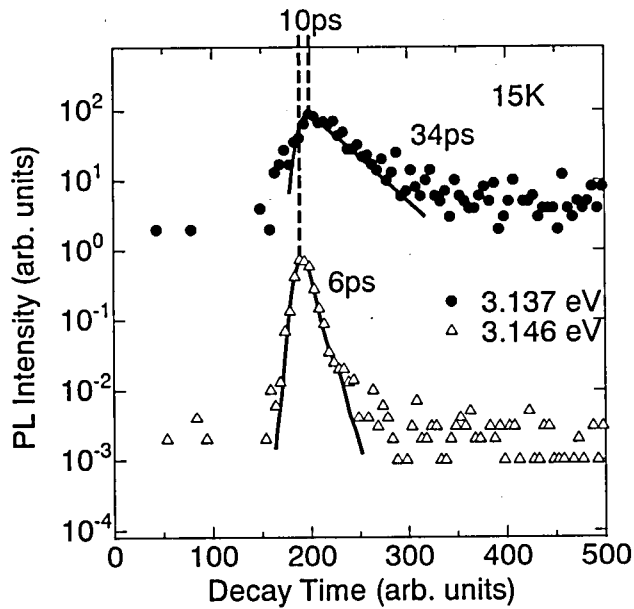


図 5.11 3.137 eV と 3.146 eV での減衰曲線

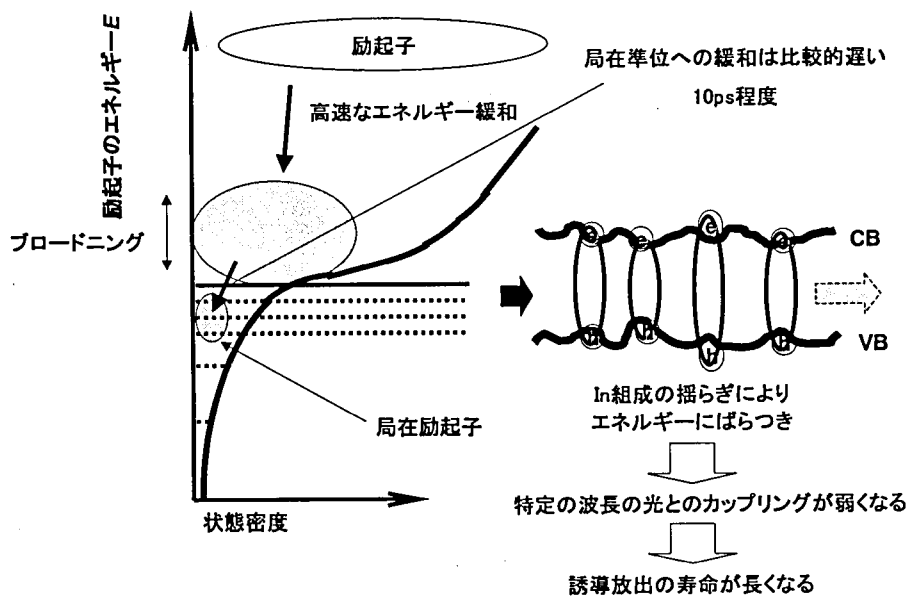


図 5.12 誘導放出のモデルの模式図

これは、図 5.12 に示すような誘導放出のモデルで示される。励起直後、非局在準位にあるキャリアは、移動度端 3.143eV まで、高速な緩和をし、そのエネルギー位置で誘導放出を起こす。局在準位への緩和はあまり速くなく 10ps 程度の時間がかかる。これが、誘導放出の立ち上がり時間の差となって表れているものと考えられる。その後、局在準位まで緩和したキャリアは反転分布を起こし、局在準位での誘導放出が観測される。しかし、このような局在準位は、エネルギー的にばらついており、空間的にも密度が少ないために、特定の波長の光とのカップリングが弱くなる。その結果、誘導放出の寿命が非局在準位の寿命に比べて長くなるものと考えられる。このように 400nm の LD においては低温において局在励起子が関与した誘導放出が観測された。

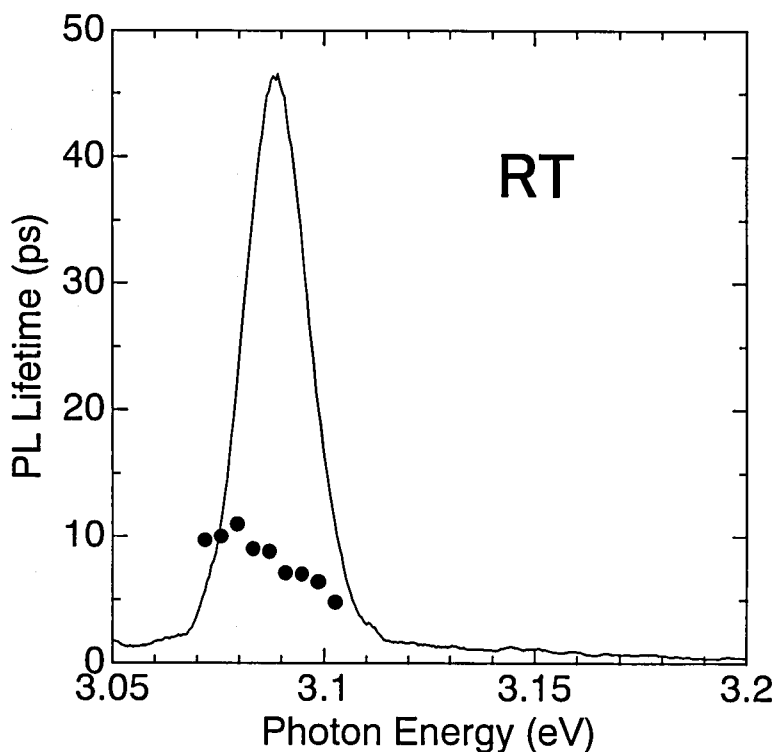


図 5.13 $1.2I_{th} = 1.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、室温での誘導放出の発光寿命の発光エネルギー依存性

そこで、同様の測定を室温においても行ったのが、図 5.13 である。低温の場合と異なり、若干、低エネルギー側ほど発光寿命が大きくなっている傾向があるものの、発光寿命は全ての領域で 10ps と非常に高速であることがわかった。このことは、室温においては、励起子は非局在化して、誘導放出には局在励起子はほとんど関与していないことを表している。これは、400nm の LD の試料においては In 組成が約 10%と比較的小さいので局在準位のポテンシャルの深さが、比較的浅いためであると考えられる。そこで、次節ではより大きな In 組成を持つ 440nm の試料に関して、誘導放出に関する時間分解フォトルミネセンスを行った。

5.3.3 440 nm レーザダイオード構造の誘導放出機構

本節では、青色領域で発振する 440 nm LD 構造の試料に関して、誘導放出機構の検討を行った。室温での誘導放出スペクトルを調べるために、400nm のレーザと同様に、端面からの発光スペクトルを測定した。結果を図 5.14 に示す。 $I_{ex}=23 \text{ nJ/cm}^2$ の場合の表面からの自然放出スペクトルも図中に示している。まず、誘導放出は、自然放出に比べて約 300meV と大きなブルーシフトをしており、自然放出光とは、大きく異なったエネルギー位置で誘導放出が起きていることがわかる。このことは、室温においても自然放出光が深い局在準位からの発光であることを示している。

誘導放出の発光スペクトルから 2 つのピークが確認できる。励起エネルギー密度の上昇にともなって、高エネルギー側のピークがブルーシフトし、低エネルギー側のピークがレッドシフトしているのがわかる。また、励起エネルギー密度が大きくなると、低エネルギー側のピークがメインの発光となっている。この試料は、電流駆動において室温で約 440 nm (2.817 eV)での誘導放出が確認されており、低エネルギー側のピークが電流駆動でレーザ発振すると考えられる。次に、時間分解フォトルミネセンスを行った。励起エネルギー密度は、2 つのピークがはっきりと分離できる $600 \mu\text{J/cm}^2$ にして測定を行った。400nm の LD 構造の試料で、低温において観測されたのと同様に 30ps 程度の、誘導放出としては比較的長い発光寿命が観測された。よって、440nm の試料に関しては、室温においても局在準位が関与した誘導放出機構が妥当であると考えられる。

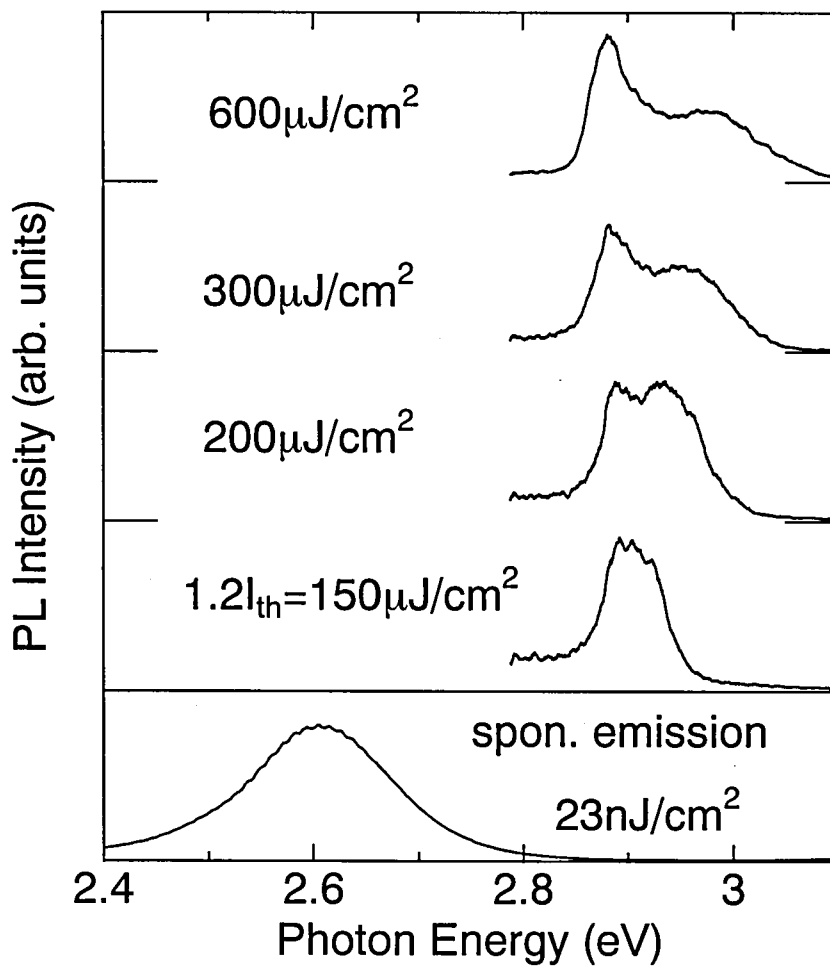


図 5.14 440nm LD の室温での端面発光スペクトル 自然放出光 (spon. emission) は表面発光スペクトル

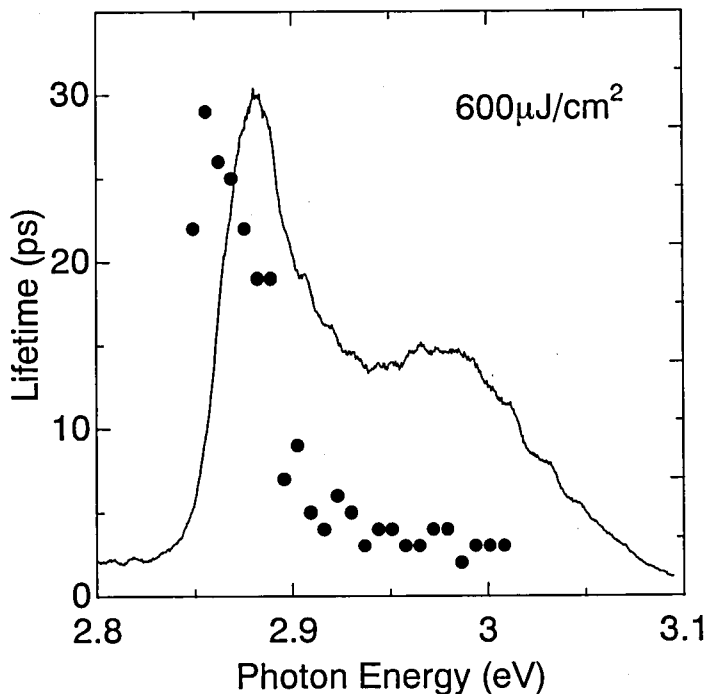


図 5.15 440nm LD の誘導放出の発光寿命の発光エネルギー依存性

5.4 GaN,AlInGaN 量子井戸構造の誘導放出機構

本節では、図 5.3 のような室温で 370 nm 以下の波長で発振するレーザダイオード構造の試料の自然・誘導放出光物性について考察する。以下では、活性層の組成が GaN、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ の試料をそれぞれ GaN-LD、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ -LD、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ -LD と呼ぶ。

5.4.1 自然放出機構

図 5.16 に各試料の He-Cd レーザ励起(波長 325 nm)の 10 K における PL スペクトルを示す。図からわかるように、全ての試料の主に 3 つの層からの発光が観測されている。この条件では、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ クラッド層のバンドギャップよりも低エネルギーで励起しており、発光のピークエネルギーから、最も高エネルギー側に位置する 3.58 eV 付近の発光は $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.08}\text{N}$ 、低エネルギー側に位置する 3.35 eV

付近の発光は $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の発光である。3.45 eV 付近に位置する発光が活性層からの発光であると考えられる。このように、試料構造上、活性層の発光ピーク付近にいくつかの発光が観測されるが、以下では活性層の発光のみに着目して検討を行う。低温での活性層の発光ピークは、GaN-LD、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N-LD}$ 、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N-LD}$ の試料で、それぞれ 3.483 eV、3.474 eV、3.445 eV となった。よって、低温での自然放出の発光エネルギーは、GaN-LD が最も高い発光エネルギーを持つ。

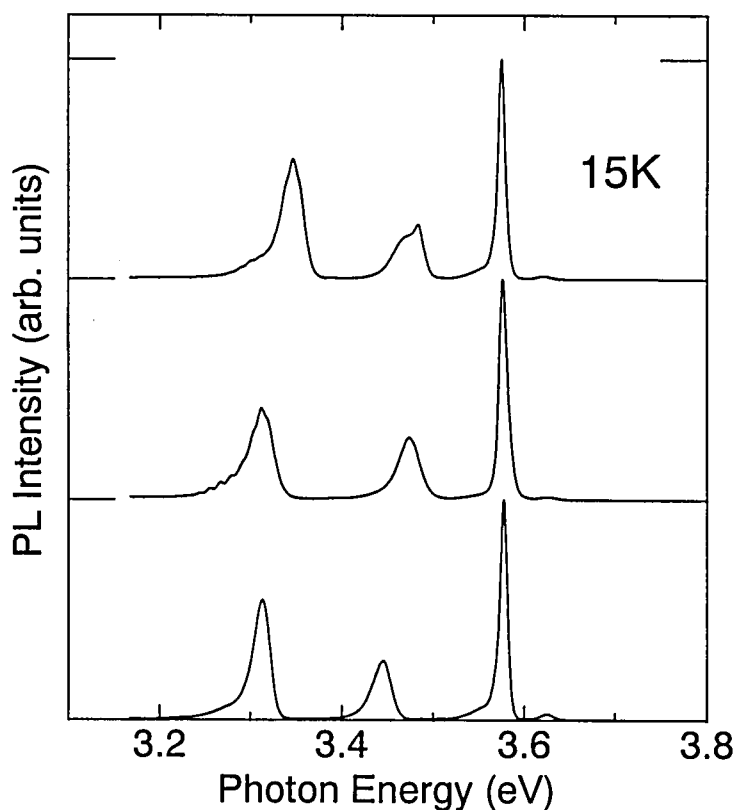


図 5.16 各試料の PL スペクトル

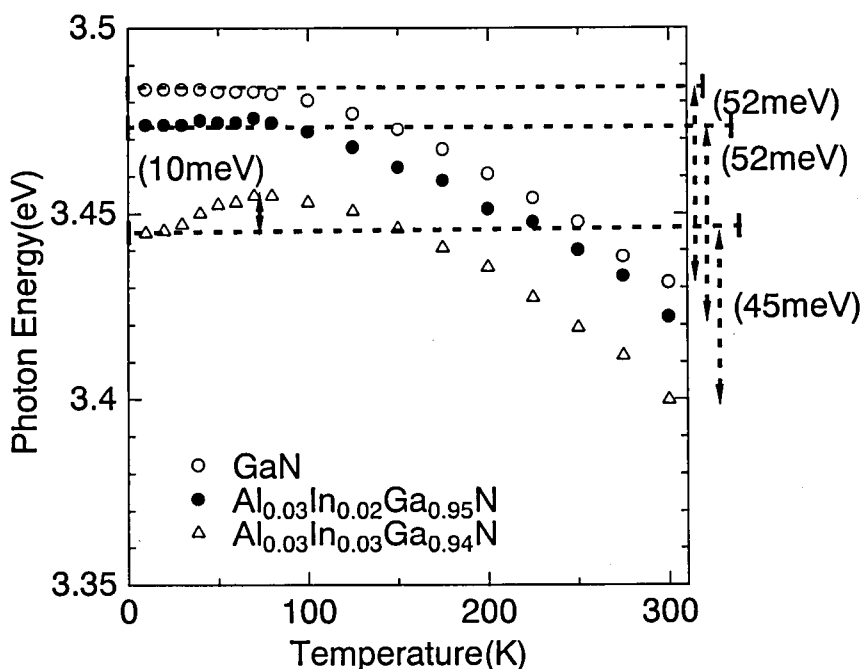


図 5.17 活性層の発光ピークエネルギーの温度依存性

図 5.17 に活性層の発光ピークエネルギーの温度依存性を示す。低温と室温の発光のピークエネルギーの差は、GaN-LD、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ -LD、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ -LD の試料で、それぞれ 52meV、52meV、45meV となった。Varshini's formula による GaN のバンドギャップシフトは、約 65meV である^{15,16}。よって、全ての試料で GaN のバンドギャップシフトよりも小さくなっている。その原因としては、低温で局在化していた励起子が室温で非局在化していること、piezoelectric field が温度上昇によって生成したバリア層のキャリアによりスクリーニングされたこと、低温と室温におけるバンドオフセット等の差による量子化準位が変化したことなど挙げられる。 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ -LD に関しては、シフト量が他の試料よりも小さいことと、15K と 70K で約 10meV のブルーシフトが見られたことから、非局在化の効果が大きいと思われる。また、図からわかるように、室温においても発光のピークエネルギーは、GaN-LD が最も大きかった。しかし、これらの試料と同一の活性層構造を持った LD における室温パルス駆動時の発振

エネルギーは、GaN-LD が 3.378 eV、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N-LD}$ が 3.383eV、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N-LD}$ が 3.359eV である。このことから、全ての試料でレーザ発振は、室温での PL のピークエネルギーよりも低エネルギー側で起きていることがわかる。一般に、組成揺らぎのない系でのレーザ発振は、自然放出光の低エネルギー側で生じ、これはバンドギャップ・リノーマライゼーションであると言われている。さらに、報告されているレーザ発振エネルギーは、パルス駆動と CW 駆動で、GaN-LD では 19 meV、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N-LD}$ では、23meV レッドシフトすることが報告されている。このことから、パルス駆動時においても熱が発生して発振波長が低エネルギー側にシフトしている可能性もある。青色 LD 構造の試料では PL 自然放出の PL 発光エネルギーとレーザ発振のエネルギーを比べた場合、一般にレーザ発振エネルギーが 100meV 以上高エネルギー側に位置している。これは、前節まで述べてきたように 400nm 以上の発光波長を持つ試料では自然放出は、In の組成揺らぎにより生成された深い局在準位から発光しているためであると考えられる。本節で用いた試料は、In の組成が 3%以下と小さいために組成揺らぎによる局在準位は、青色 LD に比べると非常に浅いことがわかる。また、GaN-LD が 3.378 eV、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N-LD}$ が 3.383eV と自然放出の発光エネルギーと異なり GaN-LD の方が低エネルギー側に位置している。この原因としては、電流駆動時の熱の影響によるレッドシフトが考えられる。しかし、GaN LD に比べて $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N LD}$ の方が発振しきい値電流が高いために、むしろ GaN LD の方が熱の発生量は少なく、GaN LD の方が高エネルギー側に位置するはずである。このことから $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N LD}$ の試料では、PL による自然放出にはわずかに添加した In による局在した準位からの発光が寄与している可能性がある。 AlGaIn を活性層とする量子井戸構造に In をわずかに添加することにより、発光強度が大きくなるという報告がなされており、自然放出の発光起源として In の役割が大きいことがわかる¹⁰。

5.4.2 誘導放出機構

図 5.4 に示す端面発光での実験配置で、レーザダイオードの誘導放出光の時間分解 PL を測定した。前節で示したように活性層の発光付近には、 AlGaIn 等からの発光等がある。特に誘導放出が起こるような強励起下の条件では、 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 層からの励起子多体効果による発光は、活性層付近の発光位置にレッドシフトし

て観測され、活性層からの発光と分離することが困難となる。よって、励起光源としては、活性層を選択的に励起するために波長 352 nm (3.521 eV) の OPA 出力光を用いた。測定は、15K で行った。この励起波長によって、励起できる層は、活性層と $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ と下地の ELO GaN 層である。 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層は、発光波長が大きく異なるために活性層からの発光と容易に分離できる。ELO GaN 層からの発光は、GaN 層からの発光と分離するのは困難であるが、ELO GaN 層からの発光は全ての試料で共通に出てくるので各試料を比較することにより分離できると考えられる。

図 5.18 に $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ LD の端面発光スペクトルの励起エネルギー密度依存性を示す。励起エネルギー密度 $I_{\text{ex}}=2.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下は、Ti-Sapphire レーザ(704 nm) の 2 倍高調波(352 nm)を用いた表面発光スペクトルである。3.484eV 付近の鋭い PL ピークは、エネルギー位置とスペクトル形状から考えて、下地の ELO-GaN からの発光であり、その起源は第 2 章で述べたように中性ドナー束縛励起子(D_0, X) 発光である。360nm 帯のレーザダイオードにおいては、自然放出スペクトルの半値幅が 30meV 以下と狭いので、400nm 帯のレーザダイオードと比べると誘導放出のしきい値を正確に求めるのが困難であった。しかし、時間分解スペクトルの減衰寿命からおそらく誘導放出のしきい値は、 $I_{\text{ex}}=13\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ぐらいに存在すると考えられる。

図から明らかなように、自然放出過程では、PL のピークは励起エネルギー密度の上昇とともに、発光ピークはブルーシフトしている。このような自然放出過程でのブルーシフトは全ての試料で観測された。GaN LD の試料に関しては、In 組成の揺らぎは影響しない。よって、このブルーシフトの要因は、ピエゾ電界効果による Strak 効果や Franz-Keldysh 効果が、活性層幅が 10nm と厚いために表れていると考えられる。さらに、励起エネルギー密度を上昇させると、誘導放出のしきい値付近から、発光ピークはレッドシフトしていくのがわかる。400 nm LD の低温での誘導放出スペクトルは励起エネルギー密度の上昇に伴い、ブルーシフトしていった。よって、この波長シフトは 400 nm LD とは大きく異なっている。 $I_{\text{ex}}=130 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ では、3.472eV に位置するメインピークの低エネルギー側に新たな発光ピークが明らかに観測されている。このような励起エネルギー密度依存性は、第 2 章で観測した ELO GaN における励起子-励起子散乱および電子正孔プラズマのスペクトルの励起エネルギー密度依存性とほとんど同じである。

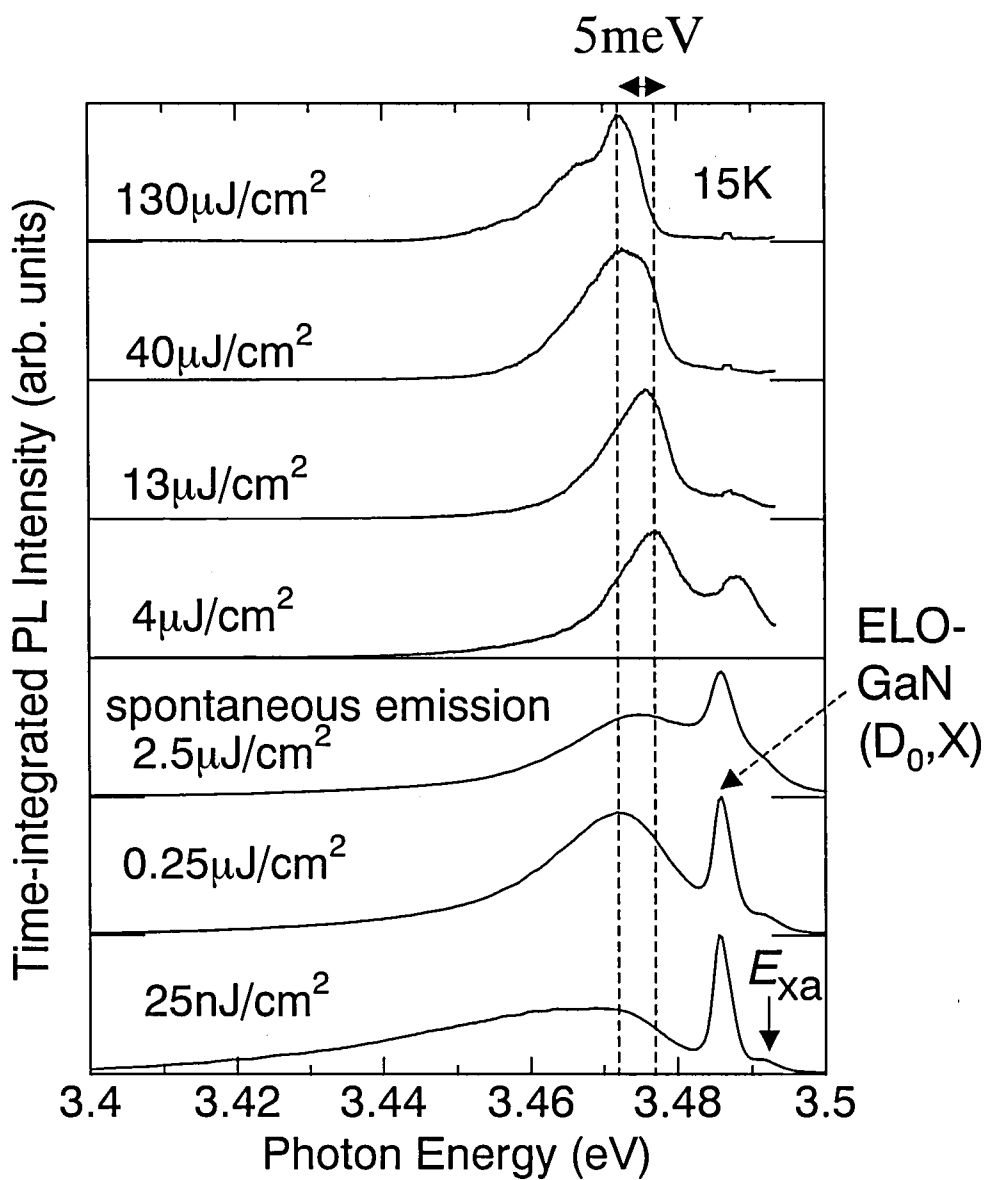


図 5.18 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ の 15K における端面発光スペクトル

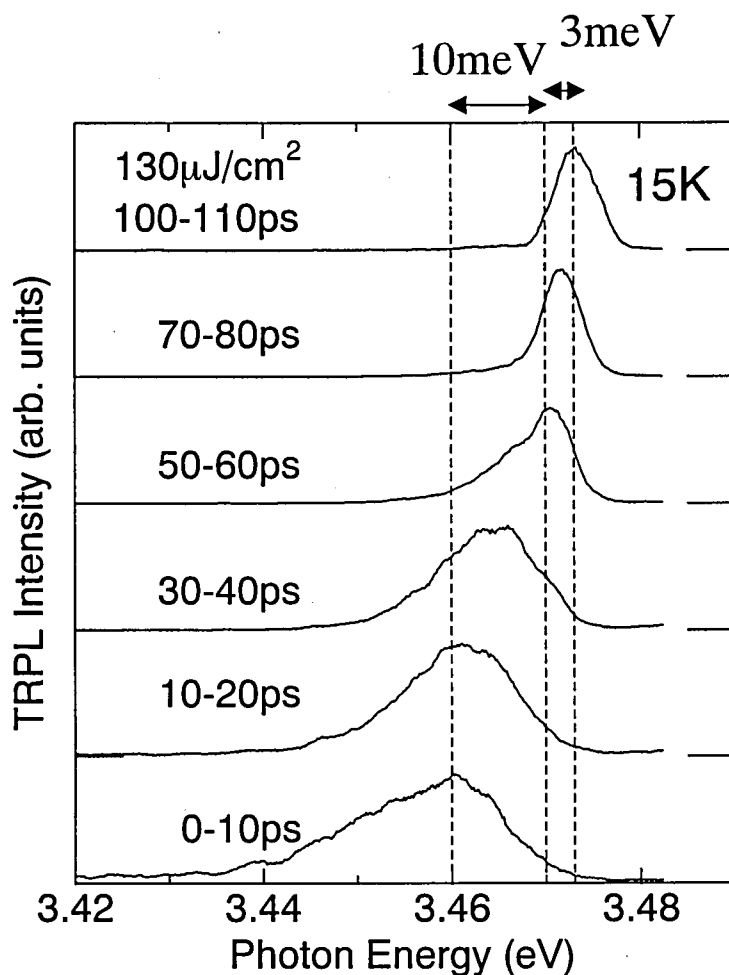


図 5.19 $I_{\text{ex}}=130 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時の 15K における $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.96}\text{N-LD}$ の TRPL スペクトル

そこで、次に $130 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ のときの時間分解 PL スペクトルを調べた。その結果を図 5.19 に示す。励起直後 3.46eV 付近のピークがまず立ち上がり、時間経過とともにブルーシフトしていく。その後 50 ps で、3.47 eV 付近に新たな比較的シャープなピークが現れる。このピークも時間経過と共にレッドシフトしていく。この時間ダイナミクスは、第 2 章で測定した、ELO GaN の強励起下における時間分解 PL スペクトルとほとんど同じである。さらに、3.46eV と 3.472eV での時間

減衰スペクトルを求めたのが、図 5.20 である。この減衰スペクトルも第 2 章で求めた励起子-励起子散乱および電子正孔プラズマの発光の減衰スペクトルとほぼ同じであり、これらの発光起源は、励起子-励起子散乱(P_{∞})と電子正孔プラズマ(EHP)であると考えられる。また、減衰寿命は、励起子-励起子散乱が 21 ps、電子正孔プラズマが 9ps と求まった。これらの結果から、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ -LD の試料に関しては、低温での誘導放出機構に励起子多体効果が関与している可能性が大きいことがわかった。

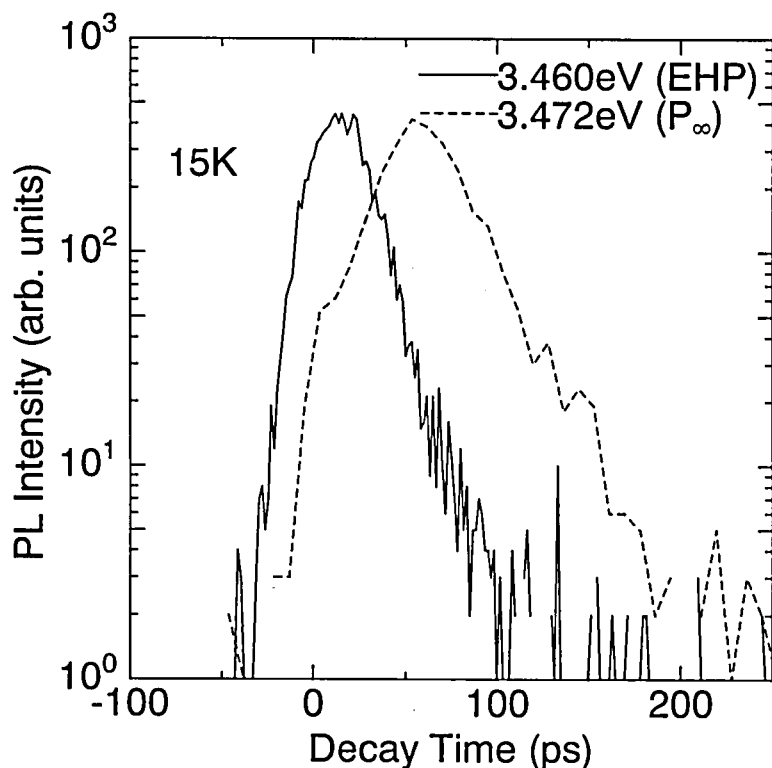


図 5.20 130 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時の 3.46eV と 3.47eV でモニターした $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ の時間減衰スペクトル

次に、 GaN -LD および $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ -LD の 130 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の端面発光の TRPL スペクトルを図 5.21 と図 5.22 に示す。 GaN -LD では、3.48 eV~3.50 eV に、大きな発光ピークが観測される。発光の起源としては、活性層の GaN と下地の

ELO-GaN が考えられる。他の試料でも 3.5eV 付近から ELO-GaN からと思われる発光が観測された。しかし、GaN-LD の場合、他の試料よりも ELO-GaN からと思われる発光が低エネルギー側に位置している。よって、現在のところどちらの発光が活性層からの発光なのかは断定できない。しかし、どちらの発光ピークも $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N-LD}$ と同様のスペクトル変化が得られていることから、活性層および ELO-GaN からの多体効果に基づく発光であることがわかる。GaN-LD および $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N-LD}$ のどちらの試料においても、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N-LD}$ と同様に時間分解スペクトルからすべての試料において励起子-励起子散乱と電子正孔プラズマに起因する発光スペクトルが得られた。よって、これらの試料における誘導放出には、低温ではキャリアの多体効果が関与していると考えられる。

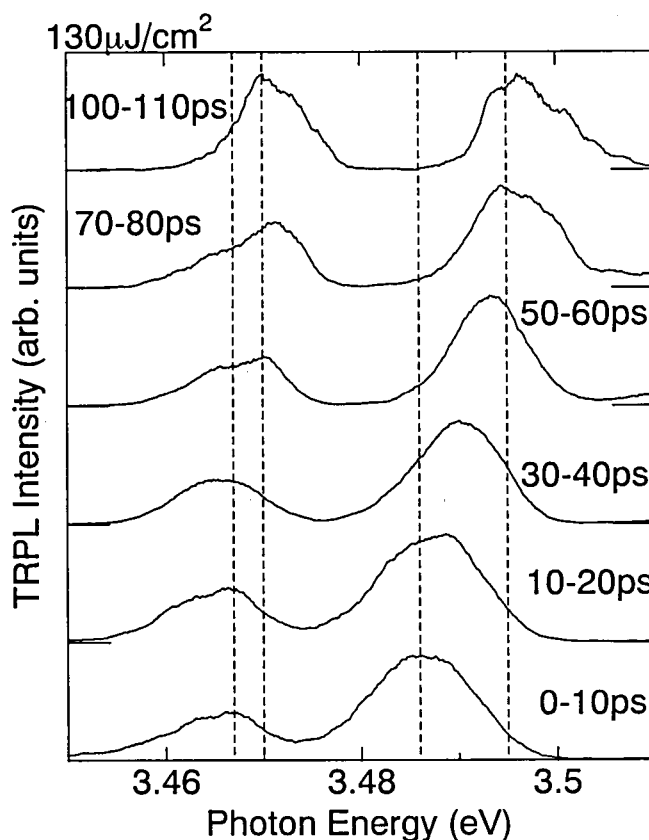


図 5.21 $I_{\text{ex}}=130 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時の GaN-LD の TRPL スペクトル

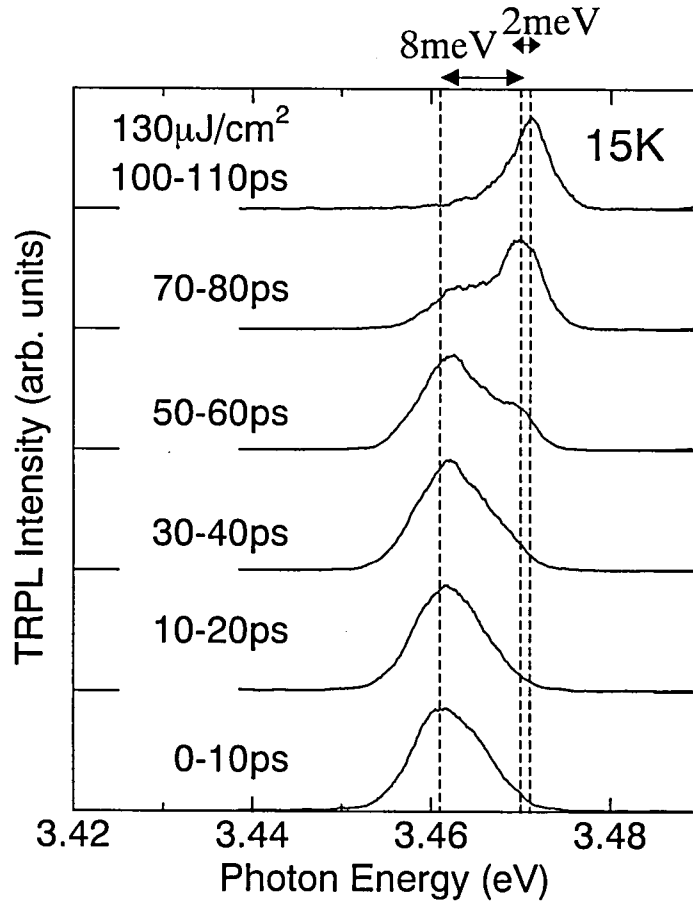


図 5.22 $I_{\text{ex}}=130 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時の $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N-LD}$ の TRPL スペクトル

誘導放出のスペクトルのエネルギー位置は、He-Cd 励起の弱励起の場合と異なり、発光のエネルギー位置は全ての試料でほぼ 3.47 eV 付近に位置し、試料間での違いがほとんど観測できなかった。これは、自然放出では、局在励起子や内部電界が関与した裾準位からの発光が起きているが、誘導放出ではバンドフィリング効果により裾準位が関与していないためであると考えられる。しかし、同じ組成を活性層に持つレーザダイオードにおいては、室温パルス電流駆動時の発振波長は、GaN-LD が 3.378 eV、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N-LD}$ が 3.383 eV、 $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N-LD}$ が 3.359 eV と $\text{Al}_{0.03}\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.94}\text{N-LD}$ が明らかに長い波長を持っている。室温にお

いても選択励起を用いた実験条件で同様の測定を行ったが、室温での光励起時の誘導放出は確認できなかった。この原因は、温度上昇に伴った非輻射過程の増大や熱エネルギーによる発光半値幅の増大による誘導放出のしきい値の増大が考えられる。また、室温においては、図 5.16 に示した低温における 3 つの発光ピークが半値幅の増大により明確に分離できないために、完全には活性層のみを選択励起できてないことも原因としてあげられる。よって、室温における電流駆動時の発振波長と、低温における光パルス励起時の誘導放出波長の相関は、今のところはっきりとしていない。

本研究で用いたフェムト秒パルスレーザのパルス幅とキャビティ長の関係から、放出された光は、レーザキャビティを往復することができないため、キャビティが有効に働いていない。そのため、誘導放出が発光のメインになるしきい値が高くなっていると考えられる。今後、もっと時間スケールの長いナノ秒レーザを用いて、キャビティが有効に働く条件で、室温での誘導放出を確認する必要があると考えられる。

5.5 まとめ

400nm においては、低温で局在励起子が関与した誘導放出を確認できた。しかし、室温においては、局在励起子は、誘導放出には寄与していないことがわかった。一方、より In 組成が大きな 440nm-LD の試料は、室温においても局在励起子が関与した誘導放出を観測することができた。このような局在準位に存在するキャリアは、光とのカップリングが弱くなるために、誘導放出の発光寿命が長くなる。しかし、局在準位に存在するキャリアは、非発光センターに捕まりにくくなるために、反転分布を起こすためのキャリアの蓄積が行いやすいというメリットもある。局在準位が、レーザ発振のしきい値を下げるかどうかに関してはさらなる検討が必要であると考えられる。

GaN および AlInGaN を活性層とする量子井戸構造においては、低温において励起子-励起子散乱や電子正孔プラズマ等の多体効果に基づく誘導放出を示唆するスペクトルが得られた。しかし、室温においては、誘導放出は確認できず、また、電流駆動時のレーザ発振との相関も明らかにできなかった。今後、ナノ秒波長可変レーザを用いて、レーザキャビティが有効に働く時間スケールの条件下での誘導放出の検討が必要であると考えられる。

参考文献

- ¹ Y. Narukawa, S. Saijyo, Y. Kawakami, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, J. Crypt. Growth **189/190**, 593 (1998).
- ² S.F. Chichibu, T. Deguchi, T. Sota, K. Wada, S.P. Denbaars, T. Mukai and S. Nakamura, Phys. Stat. Sol. (a) **176**, 85 (1999).
- ³ K. Domen, A. Kuramata, and T. Tanahashi Appl. Phys. Lett **72**, 1359 (1998).
- ⁴ A. Satake, Y. Masumoto, T. Miyajima, T. Asatsuma, F. Nakamura, M. Ikeda Phy. Rev **B57**, R2041 (1998).
- ⁵ S. Bidnyk, T.J. Schmidt, Y.H. Cho, G.H. Gainer, J.J. Song, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. Denbaars, **72**, 1623 (1998).
- ⁶ G. Frankowsky, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter, Appl. Phys. Lett. **68**, 3746 (1996).
- ⁷ S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, Appl. Phys. Lett. **79**, 1948 (2001).
- ⁸ S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L785 (2001).
- ⁹ S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L788 (2001).
- ¹⁰ H. Hirayama, A. Kinoshita, A. Hirata, Y. Aoyagi, Phys. Stat. Sol. (a) **188**, 83 (2001).
- ¹¹ J. Li, K. B. Nam, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett **78**, 61 (2001).
- ¹² M.S. Minsky, S. Chichibu, S.B. Fleischer, A. C. Abare, J.E. Bowers, E. L. Hu, S. Keller, U. K. Mishra and S.P. DenBaars, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1362 (1998).
- ¹³ E. Oh, C. Sone, O. Nam, H. Park, and Y. Park, Appl Phys. Lett **76**, 3244 (2000).
- ¹⁴ C. Gourdon and P. Lavallard, Phys. Stat. Sol. (b) **153**, 641(1989).
- ¹⁵ K.P. Korona, A. Wismoeck, K. Pakuta, R. Stepniewski, J.M. Baranowski, I. Grzegory, B. Lucznik, M. Wróblewski, and S. Porowski Appl. Phys. Lett **69**, 788 (1996).
- ¹⁶ S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, J. Appl. Phys. **79**, 2784 (1996).

118 項欠

第6章

結論

6.1 はじめに

GaN を中心とする III 族窒化物半導体は、In および Al の組成を変化させることにより、バンドギャップを 1.9eV(InN)から 6.3eV(AlN)まで変化させることができるために、可視から紫外の広範囲における光デバイスとして大きな期待が寄せられている。本研究では、GaN 系半導体における強励起（または高密度励起）下における光物性ダイナミクスを明らかにすることを通じて、この材料系の光デバイスの高効率化、広波長域化、高出力化に対する基礎的知見を得ることを目的として研究を行った。とくに、GaN 系半導体における特異な光物性の起源としてあげられる In の組成変調による局在励起子効果と、内部電界による Stark 効果や Franz-Keldysh 効果を Pump&Probe 法を用いて分離して評価することに成功した。さらに、そこから得られた知見をもとに、LD 構造における誘導放出機構のダイナミクスを明らかにした。

以下に、本研究で得られた成果と、それによって明らかになった今後の課題について纏め、本研究の結論とする。

6.2 本研究で得られた成果

縮退四光波混合による GaN 系半導体の非線形光学効果

まず Sapphire 基板上に、ELOG (Epitaxial Lateral Over Growth) 法を用いて成長した厚さ 10 μ m の高品質 GaN 単層膜に対して、これまでこの材料系では未知の高密度励起下での非線形光学現象を明らかにするため、高密度励起下におけるフォトルミネセンスおよび縮退四光波混合測定を行った。この試料における A 励起子の基礎吸収端は 3.496eV に位置し、これよりも小さなエネルギー領域では、GaN 膜は透明材料として働く。しかし、縮退四光波混合測定を行った結果、基礎吸収端よりも小さなエネルギーを持つ入射光(3.473eV)に対して、非常におおきな非線形光学効果を示すことがわかった。フォトルミネセンス測定との比較から、

このエネルギー位置は、励起子-励起子散乱による発光位置と一致し、GaN 膜における非線形光学効果に、励起子の多体効果が大きな寄与をしていることがわかった。この現象は、基礎吸収端よりも低エネルギー側、すなわち、材料が透明な領域で起きるために、試料の厚さが $10\mu\text{m}$ と非常に厚いにも関わらず、透過配置の縮退四光波混合で強い信号が得られた。得られた結果は、透過型の高効率非線形デバイスへの応用に対して大きなポテンシャルを有することを示すものである。さらに、この現象は非常に高速な過程である($<1\text{ps}$)ため、今後、GaN 系半導体における励起子多体効果を用いた超高速スイッチング素子等の実現の可能性を示すものとして注目に値すると考えられる。

白色 Pump&Probe 法を用いた GaN 薄膜における内部電界効果とドーピング量依存性

現在、LED や LD に応用されている GaN 系発光デバイスは、活性層に InGaN 混晶を用いている。InGaN が有する特異な光物性の原因として、主に In 組成揺らぎによる局在励起子の効果と、内部電界による Stark 効果や Franz-Keldysh 効果が上げられる。InGaN 混晶では、これら 2 つの効果を分離して測定することは困難である。そこで、AlGaN 上に GaN 薄膜($0.15\mu\text{m}$)成長した試料について、Pump&Probes 測定を行い、組成揺らぎのない系での内部電界効果を調べた。Pump 光には、OPA レーザの出力光の 4 倍高調波(3.645eV)を Probe 光には白色光を用いた。透過測定の結果、この試料は、 3.521eV に明確な励起子吸収のピークが観測された。吸収位置から AlGaN からの歪みにより、バルクの GaN に比べて約 30meV バンドギャップがブルーシフトしていた。白色 Pump&Probe 測定をおこなったところ、励起直後は、光励起されたキャリアにより、吸収が飽和して、試料の吸収が小さくなっていた。このとき試料の励起子吸収は観測されず、励起子は Mott 転移により乖離していることがわかった。その後、キャリアの減少に伴い約 30ps ぐらいから、励起子の吸収が回復し励起子吸収のピークはレッドシフトしていった。また、励起後、 30ps 以降での励起子吸収は、Pump 前の光吸収よりも大きくなっていた。これは、生成されたキャリアによって内部電界が遮断されたことにより、Stark 効果や Franz-Keldysh 効果によって抑制されていた励起子吸収が回復したためであると考えられる。また、このような内部電界の遮蔽効果の減衰寿命を測定すると、減衰寿命は発光寿命の 10 数 ps よりも 2 桁以上大きく、少なくとも

も 10ns 以上の寿命を持つことがわかった。よって、内部電界の遮蔽には、長い再結合寿命を持つ深い準位にトラップされたキャリアが関与していると考えられる。測定に用いた試料における深い準位からの発光は、微弱であるために、このような深い準位にトラップされたキャリアは、非発光過程で再結合しているものと思われる。

内部電界の遮蔽に対して、自由キャリアでなく、深い準位にトラップされたキャリアが寄与しているとする、バンドギャップ以上のエネルギーで光励起して自由なキャリアを作る必要はなく、バンドギャップ以下のエネルギーでの励起でも内部電界の遮蔽が起こるはずである。そこで、バンドギャップよりも十分に小さな 3.443eV のエネルギーで励起して Pump&Probe 測定を行った。その結果、バンドギャップ以上で励起した場合と同様に内部電界の遮蔽が観測され、深い準位にトラップされたキャリアが内部電界の遮蔽に寄与していることが明らかになった。

同様の測定を室温で行い、室温での内部電界の遮蔽ダイナミクスを検討した。その結果、室温においても光励起キャリアによる内部電界の遮蔽により、励起子吸収の回復が観測された。また、この電界の遮蔽による信号の減衰寿命は、低温の場合と同様に発光寿命に比べて 2 桁以上長く 10ns 以上あることもわかった。

さらに、キャリア密度と内部電界の関係を詳細に調べるために、GaN 層に Si をドーピングして、室温におけるキャリア密度が (b) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、(c) $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、(d) $> 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の試料に関して、Pump&Probe 測定を行い ΔOD スペクトルを調べた。その結果、低温、および室温においても ΔOD が正となる信号が (b) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ にのみ得られた。この結果は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度では、内部電界は完全には遮蔽されていないことを示唆している。これは、バンドギャップ以下の励起で得られた ΔOD が正となる信号が、バンドギャップ以上の励起で得られた信号よりも小さくなっていることと一致し、内部電界の遮蔽には 10^{17} cm^{-3} 程度のキャリア密度が必要であることがわかった。また、 10^{18} cm^{-3} 以上のキャリア密度で励起子吸収が観測されなかったことから、不純物ドーピングによる内部電界の遮蔽と励起子吸収の関係については、さらなる検討が必要であると考えられる。

Pump&Probe 法を用いた InGaN 活性層の光学的評価

3 章で明らかにしたように、内部電界が光物性に大きく関与している場合、光励起キャリアによって内部電界を遮蔽することにより、白色 Pump&Probe 測定で吸収の増加を観測することができる。一方、局在励起子が光物性を支配している場合、このような局在準位は状態密度が少ないために容易に光励起キャリアで飽和する。このため、吸収が減少するブロードなスペクトルが得られる。

そこで、InGaN 活性層の In 組成がほぼ同じであるが膜厚が異なる 4 つの試料に関して、Pump&Probe 測定を行い、励起子の局在と内部電界の効果の井戸幅依存性を調べた。活性層膜厚は、(a) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (30nm) single layer (b) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (10nm/10nm) 3QWs (c) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /GaN (5nm/10nm) 3QWs (d) $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (3nm/10nm) 10QWs の 4 種類である。上記の 4 種類の試料に関して白色 Pump&Probe 測定を低温 10K と室温において行った。その結果、量子井戸幅が比較的薄い 5nm 以下の場合、局在励起子が光物性を大きく支配していることがわかった。一方、量子井戸幅が比較的大きい 5nm 以上の場合、内部電界による Stark 効果や Frantz-Keldysh 効果が光物性に大きく寄与することがわかった。室温における内部電界の遮蔽に必要なキャリア密度は、誘導放出の閾値キャリア密度にくらべると非常に小さい。このことは、本研究で用いた In 組成以下の InGaN 膜においては、内部電界は、誘導放出の閾値の増加にあまり大きな影響をもたらすものではないということを示している。また、観測された内部電界の遮蔽の減衰寿命から、GaN 薄膜の時と同様、深い準位にトラップされたキャリアが内部電界の遮蔽に寄与しているものと思われる。このような内部電界による吸収の変化は、スイッチ素子や光メモリ等に応用可能なことから、新機能光デバイスへの応用に結びつく可能性を持つことが期待される。

InGaN 量子井戸構造における局在励起子が関与した誘導放出ダイナミクス

InGaN 系発光デバイスにおいて、LED は局在励起子が発光の高効率化に大きな寄与をしていることが知られている。しかしながら、LD のような高密度キャリア注入デバイスの下では、局在励起子が関与していないという説や、関与していてもしきい値の上昇を招くために、LD の性能上不利に働いている等の説があ

る。そこで、本研究では、2種類の InGaN 量子井戸構造(発振波長 約 400 および 440nm)において、超高速時間分解フォトルミネセンス測定を行い、極低温と室温における誘導放出ダイナミクスを比較した。

その結果、400nm LD 構造では、低温においては、誘導放出の低エネルギー側に、約 30ps 程度の誘導放出としてはかなり長いと思われる発光寿命を観測した。これは、励起子が局在することによりエネルギーおよび空間領域で揺らぎが生じるために、励起子と光とのカップリングが弱くなったためと考えられる。一方、室温においては、このような長い寿命は観測されず、ほぼ 10ps 以下で一定であった。この結果、この試料においては室温以上での誘導放出機構には局在励起子は関与していないことがわかった。

次に、In 組成がさらに大きな 440nm LD 構造における誘導放出ダイナミクスを調べたところ、室温においても局在励起子が関与していると思われる誘導放出機構が観測された。このような局在効果が、室温における閾値の低減に寄与している可能性についてはさらなる検討が必要である。

GaN および AlInGaN を活性層とする紫外レーザダイオードの誘導放出機構の検討

GaN および AlInGaN を活性層に用いた 366nm~390nm 帯の紫外領域動作の LD の実現は、物理、化学、情報処理、バイオ、医療等の分野に用いられている従来の紫外光源に取って代わって、光源の高効率化、小型化に大きく貢献するものとして期待されているものである。とくに AlInGaN 4 元混晶を用いると、同一波長動作のデバイスが Al 組成および In 組成の変化により実現し得るため、デバイス設計の自由度が高いことから大きな注目を集めている。そこで、GaN および AlInGaN を活性層に持つ単一量子井戸構造の試料に関して、時間分解スペクトルを中心とする光学的評価を行い誘導放出機構の検討を行った結果、低温において励起子-励起子散乱や電子正孔プラズマ等の多体効果に基づく誘導放出を示唆する結果を得た。

6.3 今後の課題

本研究では、GaN 系半導体の高密度励起下における光物性ダイナミクスを、非線形超高速分光法を用いて明らかにした。しかしながら、本研究でなお解明し得なかった課題も多く残されている。以下に今後の課題として検討の余地のある点を上げると次のようになる。

- GaN 膜における縮退四光波混合測定により、バンドギャップ以下のエネルギーにおける大きな非線形性を観測したが、その正確な起源については、今後さらなる検討が必要である。また、InGaN、AlGaN など混晶膜における縮退四光波混合の測定に関する報告は皆無であることから、今後、InGaN、AlGaN をはじめとする混晶系における非線形光学効果を評価する上で縮退四光波混合測定が必要であると考えられる。
- GaN、InGaN 膜における内部電界の遮蔽による吸収増加の信号の起源が、深い準位にトラップされたキャリアであることを明らかにした。しかしながら、本研究で用いた測定系では正確な減衰寿命を求めることは出来なかった。ナノ秒パルスを用いた、より長い時間範囲を測定することにより、減衰寿命を明らかにすることが必要である。また、その減衰寿命を制御することができれば、光スイッチングや光メモリ等の応用への道がひらけるものと考えられる。
- 時間分解フォトルミネセンス測定を通じて誘導放出ダイナミクスを明らかにした。光学ゲインのダイナミクスを求める方法としては、Pump&Probe 法も有力な方法である。しかしながら、本研究では次に示す 2 つの点から Pump&Probe 法を用いた光学ゲインの測定が困難であった。1 つは、白色光等の強度揺らぎにより、TRPL 測定に比べると波長分解能が良くないということがある。よって、より安定な測定系を構築することにより、より詳細な光学ゲインのダイナミクスを明らかにすることができると考えられる。2 点目としては、Pump&Probe 法は透過測定が必要であるために、ELOG 構造などを試料内に含むと、第 2 章で明らかにしたように、SiO₂ 膜による回折が生じ測定が困難となる。よって、レーザーリフトオフなどの加工技術を用いて、試料の品質を落とさず透過測定が可能な加工の実現が望まれる。

- GaN および AlInGaN を活性層とする紫外 LD では、低温で多体効果に基づく誘導放出を示唆する結果が得られたが、室温における誘導放出機構に関しては、明らかにできなかった。波長可変ナノ秒レーザを用いた誘導放出スペクトルのさらなる検討が必要であると考えられる。

6.4 まとめ

以上のように、各種光学測定を行うことにより、GaN 系半導体における高密度励起下における光物性を明らかにした。本研究で得られた成果が、既存の発光デバイスの動作波長の拡大化、高出力化につながるとともに、光スイッチングや光メモリ等の新機能光デバイスの実現に向けての基礎的情報源となることを願いつつ、本論文の結びとする。

126 項欠

謝辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科電子物性工学教室 藤田茂夫教授の御指導を賜ることにより、ここに博士論文としてまとめることができたものです。研究上のことのみならず、研究者としての姿勢、心構えについての、懇篤な御指導と、公私にわたる御支援、そして、心暖かい励ましに深甚なる謝意を表します。

京都大学工学部電子物性工学教室 北野正雄教授、野田進教授には、本論文の執筆にわたり、御指導を賜りました。先生方からいただいた御批判、御提言は、本論文の作成上大いに参考になりました。ここに謹んで感謝の意を表します。

藤田静雄教授には、本研究を進めるにあたり、貴重なる御討論ならびに親切なる御指導をいただきました。先生は、私が研究に行き詰まり、困ったときには必ず、適切な御助言と暖かい励ましをくださいました。心より感謝いたします。直接の御指導を頂きました川上養一助教授には、度重なる貴重なる御討論、ご助言を頂きました。また、英文投稿論文やこの博士論文の執筆に当たっては、懇切な添削指導を頂きました。心から感謝の意を表します。船戸充助手には、X線回折測定による構造評価等に関して、御指導、御助言を頂きました。また、先生からは、研究と厳しく対峙する姿勢というものを学びました。深く感謝いたします。

日亜化学工業の成川幸男氏には、光学測定全般に関する適切な御助言、御指導を頂きました。氏には、研究に行き詰まったときに、貴重な御助言を頂き、公私ともに大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

松下電器産業の上野山雄氏には、私が修士課程に在学中に励起子光物性の理論に関しまして御指導を直接していただきました。また、氏からは研究に携わるものの心構えを教えていただきました。心より感謝いたします。

須田淳助手、浅野卓助手には研究を進める上で有益な御助言をいただきました。ここに謹んで感謝いたします。

国内で III 族窒化物半導体を研究しておられる先生方、研究者の方々には、応用物理学会や研究会などにおいて、実りある御討論をいただき、研究の遂行上、大いに参考となる御助言、御批判を多数頂戴しました。紙面が限られているため、みなさまのお名前を挙げることは出来ませんが、深く感謝をしております。本当にありがとうございました。

藤田研究室のみなさまには、研究の遂行に当たり、なみなみならぬ協力と支援

をいただきました。限られた紙面では、藤田研究室の全員の方の名前を挙げることは出来ませんが、ここに謹んで、全てのみなさまへ深く感謝の意を表します。

神奈川大学の山口栄雄助教授には、結晶成長に関しまして御教示、御提言を頂きました。ここに謹んで感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、日本学術振興会特別研究員の岡本晃一氏には、非線形分光に関する有意義な御指導、御討論を頂きました。ここに深く感謝いたします。

産業技術研究所の非常勤研究員の櫻井啓一郎氏には、本研究で用いた測定装置の制御やデータ処理のプログラムの開発に関する御助言を頂きました。深く感謝いたします。

金田昭男氏、泉知明氏、井上謙一氏、山江和幸氏、芝原豪氏らとは発光特性に関して共同に研究を行いました。氏らの粘り強い実験によって非常に興味深い結果を得ることができました。心より感謝いたします。

UCSB の中村修二教授、日亜化学工業の向井孝氏、長濱慎一氏、山田元量氏、清久裕之氏、渡邊祐介氏には、本研究で用いました試料のご提供をしていただきました。本研究で明らかにした結果は、氏らによって高品質な試料を提供して頂いたことによる所が大きいと思います。日亜化学工業の大宮寛正氏には、TEM 観察および EDX の測定をしていただきました。氏らの協力にここに深く感謝いたします。

京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻、野田研究室、松波研究室、松重研究室のみなさまには、実験装置の借用をお願いした際に快く応じて頂きました。厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は、京都大学ベンチャービジネスラボラトリーのレーザシステムを用いて行われました。施設長の松重和美教授をはじめとする運営に携わっている方々に対して、深く感謝いたします。

筆者は、平成 11 年 4 月より、財団法人 テレコム先端技術支援センターより研究奨励金を受けております。ここに謹んで感謝いたします。

最後に、研究活動に理解を示し支援してくれた家族にこころより感謝し謝辞の結びとする。

研究業績

発表論文

1. Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, Sg. Fujita and S. Nakamura
"Dimensionality of excitons in InGa_N-based light emitting devices"
Physica State Solid (a), **178**, pp.331-336, 2000
2. Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, Sg. Fujita and S. Nakamura
"Dynamics of optical gain in In_xGa_{1-x}N multi-quantum-well-based laser diodes"
Appl. Phys. Lett. **77**, No.14, pp.2151-2153, 2000
3. Y. Kawakami, K. Omae, A. Kaneta, K. Okamoto, T. Izumi, Shin Saijou, K. Inoue, Y. Narukawa, Takashi Mukai and Shigeo Fujita
"Radiative and Nonradiative Recombination Processes in GaN-Based Semiconductors"
Physica State Solid (a), **183**, pp.41-50, 2001
4. Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, S. Nakamura and Sg. Fujita
"Pump & Probe Spectroscopy of InGa_N Multi Quantum Well Based Laser Diodes"
Materials Science and Engineering **B82**, pp.188-193, 2001
5. Y. Kawakami, K. Omae, A. Kaneta, K. Okamoto, Y. Narukawa, T. Mukai, and Sg. Fujita
"In inhomogeneity and emission characteristics of InGa_N"
J. Phys. Condens. Matter **13** pp. 6993-7010, 2001
6. K. Omae, Y. Kawakami, H. Kiyoku T. Mukai and Sg. Fujita
"Degenerate four-wave-mixing spectroscopy on epitaxially laterally overgrown GaN: Signals from below the fundamental absorption edge"
Appl. Phys. Lett **79**, pp. 2351-2353 (2001).
7. K. Omae, Y. Kawakami, Sg. Fujita, M. Yamada, Y. Narukawa, and T. Mukai
"Effect of internal electric field and carrier density on transient absorption spectra in a thin GaN epilayer"
Phys. Rev. B **65**, pp. 0733308(4pages) (2002).
8. K. Omae, Y. Kawakami, Y. Narukawa, Y. Watanabe, T. Mukai and Sg.

Fujita

" Nondegenerated pump and probe spectroscopy in InGaN-based semiconductors "
Physica State Solid (a) (in press)

9. K. Omae, Y. Kawakami , Sg. Fujita, Y. Narukawa , Y. Watanabe, and T. Mukai

" Well width dependence of internal electric effects in InGaN-based semiconductors
using pump and probe spectroscopy"
(in preparation)

国際会議発表

1. K. Omae, Sg. Fujita , and T. Uenoyama

"Exciton spin polarization with center-of-mass dispersion in GaAs/AlGaAs quantum wells" (oral presentation)

International Symposium on Compound Semiconductors October 1998 in Nara

2. K. Omae, Y. Kawakami , Y. Narukawa , Y. Watanabe, T. Mukai and Sg. Fujita

" Nondegenerated pump and probe experiments in InGaN-based semiconductors "
(oral presentation)

International Workshop Physics of Light-Matter Coupling in Nitrides September
2001 in Rome

3. Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, Sg. Fujita and S. Nakamura

"Dimensionality of Exciton in InGaN-Based Light Emitting Devices"

Sixth International Conference Optics of Excitons in Confined Systems August 1999
in Lausanne, Switzerland

4. Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, Sg. Fujita and S. Nakamura

"Pump & Probe Spectroscopy of InGaN Multi Quantum Well Based Laser Diodes"

E-MRS, May 2000 in Strasbourg, France

5. Y. Kawakami, T. Izumi, K. Inoue, K. Okamoto, K. Omae, Y. Narukawa,
S. Nakamura, I. Kidoguchi, Y. Ban and Sg. Fujita

"Radiative and nonradiative recombination processes in GaN-based semiconductors"
International Workshop Physics Physics of Light-Matter Coupling in Nitrides, October

2000 in Saint-Nectaire France

6. Y. Kawakami, Y. Narukawa, K. Omae, S. Nakamura and Sg. Fujita

"Dynamics of Optical Gain in InxG1-xN Multi Quantum Well Based Laser Diodes"

2000 Japan-Korea Joint Workshop on Short-Wavelength Semiconductor Optoelectronic
Devices and Materials, October 2000 in Chejyu, Korea

国内学会、研究会など

1. 大前邦途、藤田茂夫、上野山雄

"半導体量子井戸における励起子のスピン状態の温度依存性"

第 59 回秋季応用物理学会学術講演会 広島大学 1998 年 9 月

2. 大前邦途、藤田茂夫、上野山雄

"二次元励起子のスピンドYNAMICS"

次世代フォトンクス材料・デバイス シンポジウム 京都 1998 年 12 月

3. 大前邦途、藤田茂夫、上野山雄

"GaAs/AlGaAs 量子井戸における励起子スピン緩和時間"

第 46 回春季応用物理学会学術講演会 東京理科大学 1999 年 3 月

4. 大前邦途、川上養一、藤田茂夫、向井孝志、中村修二

"縮退四光波混合測定による ELO GaN における非線形光学分光"

第 61 回秋季応用物理学会学術講演会 北海道工業大学 2000 年 9 月

5. 大前邦途、山江和幸、川上養一、藤田茂夫、成川幸男、渡邊祐介、向井孝志

"InGaN 量子井戸構造における誘導放出ダイナミクスに関する研究"

第 48 回春季応用物理学会学術講演会 明治大学 2001 年 3 月

6. 大前邦途、山江和幸、川上養一、藤田茂夫、成川幸男、渡邊祐介、向井孝志

"InGaN ダブルヘテロ構造における過渡吸収スペクトルに対する内部電界効果の影響"

第 48 回春季応用物理学会学術講演会 明治大学 2001 年 3 月

7. 大前邦途、川上養一、清久裕之、向井孝志、藤田茂夫

"ELO GaN における励起子多体効果に起因する線形・非線形光学効果"

日本分光学会 通常総会・春季講演会 早稲田大学 2001 年 5 月

8. 大前邦途、山江和幸、川上養一、藤田茂夫、山田元量、成川幸男、向井孝志

“GaN 薄膜における過渡吸収ダイナミクスの測定”

第 62 回秋季応用物理学会学術講演会 愛知工業大学 2001 年 9 月

9. 大前邦途、川上養一、藤田茂夫、清久裕之、向井孝志

“高密度励起下における ELO GaN の励起子多体効果の発光ダイナミクス”

第 62 回秋季応用物理学会学術講演会 愛知工業大学 2001 年 9 月

10. 大前邦途、芝原豪、川上養一、藤田茂夫、成川幸男、向井孝志

“InGaN 量子井戸構造の内部電界効果の井戸幅依存性”

第 49 回春季応用物理学会学術講演会 東海大学 2002 年 3 月

11. Y. Narukawa, K. Sawada, K. Omac, S. Saijou, Y. Kawakami, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura

"Excitonic Luminescence Properties of InGaN MQW"

16th Electronic Materials Symposium, July 1997 in Minoo, Japan,

12. 成川幸男、大前邦途、川上養一、藤田茂夫、中村修二

"In_xGa_{1-x}N MQW LD 構造における光利得生成ダイナミクス"

第 47 回春季応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学, 2000 年 3 月

13. 芝原豪、大前邦途、川上養一、藤田茂夫、柳本友弥、長浜慎一、向井孝志

“GaN および AlInGaN を活性層とする紫外レーザダイオードの光物性”

第 49 回春季応用物理学会学術講演会 東海大学 2002 年 3 月